U. D. C. 55(05)

地質調査所月報

第 11 巻　第 9 号

目　次

技術研究所 受 35.12.29 付 図書係

報　文

田中啓策：北海道中央南部富内地域の白聖系……1(543)

大津秀夫：熱水性環境における鉄鉱物の生成に関する熱力学的研究…… 13(555)

徳永重元，尾上亨：岐阜県美濃亜炭田土岐・可児両地区ならびに
天草・三池両炭田における主炭層の古植物学的研究報告…… 35(577)

概　報

岡山県仁賀鉱山の銅鉱床

徳島県出原鉱山のマンガン鉱床および三郎鉱山の銅鉱床

宮城県大谷鉱山北部の地質鉱床

台帳記入済

岡山県王地鉱山速報

カード記入済

資　料

自然水銀の成因

講演要旨

35.12.26 付 技術研究所

工業技術院地質調査所

昭和35年9月

Tanaka, K.

北海道中央南部富内地域の白堊系

田中啓策

地質調査所月報，Vol. 11, No. 9, p. 543～554, 1960

7 illus., 2 tab.

北海道中央南部胆振郡穂別村富内地域の白堊系の層序および構造の解明を目的とした。調査の結果，上部蝦夷層群の詳細な層序が明らかになり，函淵層群については従来の知識の改変をほとんど必要としないが，若干の新事実をみいだした。また地質構造に関しては，とくに調査地域南半部の構造を解明することができた。なお本地域だけでなく，北海道中軸帯を通じて白堊系に認められる堆積輪廻層，およびそれと白堊系の堆積史との関連を考察した。

551.763(524) : 550.85

Otsu, H.

熱水性環境における鉄鉱物の生成に関する熱力学的研究

大津秀夫

地質調査所月報，Vol. 11, No. 9, p. 555～575, 1960

26 illus., 3 tab.

熱水性鉱石における鉱物共生関係の研究の一助として，熱水性環境下での鉄鉱物の生成に関する熱力学的考察を行なつた。こゝに取り扱つた鉄鉱物は，赤鉄鉱・磁鉄鉱・黄鉄鉱・磁硫鉄鉱・菱鉄鉱・緑泥石である。これらの鉄鉱物が生成する時の環境は，鉱物生成の基礎的な反応の平衡恒数および酸化電位から，溶質の活量，共存気体のフュガシティーおよび温度の函数として求めることができる。その結果を用いて，天然に見られる2，3の鉱物共生集合体の生成環境を推定した。

549.322.21+549.324.31+549.517.2+549.623.7+549.742.114 : 536.7 : 553.31.06

Tokunaga, S.
Onoé, T.

岐阜県美濃亜炭田土岐・可児両地区ならびに天草・三池両炭田における主要炭層の古植物学的研究報告

徳永重元・尾上　亨

地質調査所月報，Vol. 11, No. 9, p. 577～584, 1960

3 illus., 4 tab.

美濃亜炭田中村累層（第三紀中新世）中に夾在する主炭層の花粉分析を行ない，その花粉学的特徴を明らかにした。その褐炭中には濶葉樹の花粉を主体とする化石が多産し，炭田内土岐・可児両地区に普遍的に分布するのは Betulaceae, Fagaceae, Juglandaceae のものである。また炭層に伴つて産する化石葉では中村累層中のものは“阿仁合植物群”，平牧累層中のものは〝台島植物群〟を示す。九州西部において採取した試料のうち，三池炭田産のものは分析可能，天草炭田産のものは目下分析法を検討中である。

561 : 581.33 : 553.94(521.53+522.5)

Tani, M.
Takahashi, H.

宮城県大谷鉱山北部の地質鉱床

谷　正巳・高橋兵一

地質調査所月報，Vol. 11, No. 9, p. 595～602, 1960

3 illus.

大谷鉱山の一部に金銀の品位の高い部分が発見されたので，これを機会として新鉱床の実状と地質構造を究明する目的で調査を行なつた。鉱床は三畳系の各岩層または花崗岩類中に胚胎されるが，三畳系に迸入する花崗岩類によつて熱変成作用がみられ，またそれと相前後して断層系（東西，南北）が形成されて鉱床生成の場となつているものである。

553.41(521.13) : 551.761 : 550.85

Takashima, K.

岡山県仁賀鉱山の銅鉱床

高島　清

地質調査所月報, Vol. 11, No. 9, p. 585～588, 1960

5 illus.

岡山県当局で行なつた電気探鉱の結果を検討するために概査したものである。鉱床は古生層，中生層の発達する部分の大賀構造による押し被せ断層帯に沿う断層，裂かに胚胎した含銅石英脈および脈状，レンズ状の接触交代鉱床からなる。鉱脈では石英脈に黄銅鉱を含み，接触交代鉱床ではスカルンを脈石として黄銅鉱・磁硫鉄鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱などが鉱染状にみられる。電気探鉱にみられた異常は，炭質頁岩が黒鉛化したことによるものと思われる。

553. 43(521. 83) : 550. 85

Yokoi, T.
Wakita, K.

徳島県出原鉱山のマンガン鉱床および三郎鉱山の銅鉱床

横井　勉・脇田咸次郎

地質調査所月報, Vol. 11, No. 9, p. 589～594, 1960

3 illus., 1 tab.

徳島県那賀郡上木頭村にある出原鉱山と，同郡鷲敷町にある三郎鉱山について，開発指導を目的として実施したものである。調査の結果，(1) 出原鉱山のマンガン鉱床については未採掘鉱量は多くを望み得ない。今後開発を行なうに当つては2号坑～3号露頭間の鉱床の実体を把握した後に採掘計画を立てるべきである。(2) 三郎鉱山の層状含銅硫化鉄鉱床については，坑内保持・坑内運搬等の面で若干不利ではあるが，立地條件がよいことおよび残存鉱量がかなり多いことなどにより今後の開発が期待されることが判明した。

553. 32+553. 43(523. 1)

Higashimoto, S.

岡山県王地鉱山速報

東元定雄

地質調査所月報, Vol. 11, No. 9, p. 603, 1960

王地鉱山は岡山県都窪郡清音村下軽部にあり，伯備線清音駅より南方約 1 km で山元に達する。付近の地質は古生層・花崗岩・花崗斑岩等からなり，鉱床は花崗岩中，花崗斑岩中および両者の境界の断層破砕帯に沿つて胚胎している螢石脈である。花崗岩と花崗斑岩との間にある鉱脈は，走向 55～60°E，傾斜ほゞ垂直，脈幅平均 10cm，脈平均品位 94％である。それから 1. 5 m 離れた所にある平行脈は花崗斑岩中にあり，脈幅 2～3 cm，品位 23％である。両脈の間の花崗斑岩は鉱染されて品位数％の鉱石になつている。このほか花崗岩中にも螢石脈がみいだされるが，いずれも脈幅細く品位が低い。

553. 634(521. 83)

Fedorchuk, V. P.
tr. Kishimoto, F.

自然水銀の成因

V. P. Fedorchuk，岸本文男訳

地質調査所月報, Vol. 11, No. 9, p. 604～610, 1960

6 illus., 1 tab.

自然水銀の成因は，もつぱら二次性と考えられてきたが，最近ソ連邦南フェルガン地方において，一次性と考えられる自然水銀が多量に発見された。フェダルチュークは，その自然水銀が辰砂より多いこと，辰砂から分離した跡が全く見られないこと，他の二次性の明らかな自然水銀に較べて微量成分に明瞭な相違があること等を実証して，この自然水銀が一次性，すなわち，上昇する熱水液中の水銀はガスとして存在し，放出された水銀ガスが毛細管現象と炭質有機物の存在に助けられて沈殿したことを力説している。

これは世界で初めて公表された一次性自然水銀についての論文であろう。

553. 499 . 553. 2

岡山県二畳紀山の新産層

著者　他

地質調査所月報, Vol. 11, No. 9, p. 580–584, 1960

3 illus.

岡山県北部の二畳紀層から新たに発見された化石について報告する。

932.1(521.82) : 551.25

備前産出層山のスコラ石灰岩および三畳紀山の地質学

著者　他

地質調査所月報, Vol. 11, No. 9, p. 585–591, 1960

3 illus., 1 tab.

備前地方の石灰岩層について、その分布と産出化石に基づき、三畳紀山の地質学的研究を行った。

932.1(521.82) : 551.25

岡山県三畳紀山の堆積

著者　他

地質調査所月報, Vol. 11, No. 9, p. 592, 1960

三畳紀山の堆積について簡単に報告する。

932.1(521.82)

自然水銀の産出

著者　他

地質調査所月報, Vol. 11, No. 9, p. 601–610, 1960

6 illus., 1 tab.

日本各地の水銀鉱床について、特に自然水銀の産出について詳しく述べた。

553.495 : 549.51

報　文

551.763(524) : 550.85

北海道中央南部富内地域の白堊系*

田中　啓策**

Cretaceous Deposits in the Tomiuchi District, Southern Central Hokkaido

by
Keisaku Tanaka

Abstract

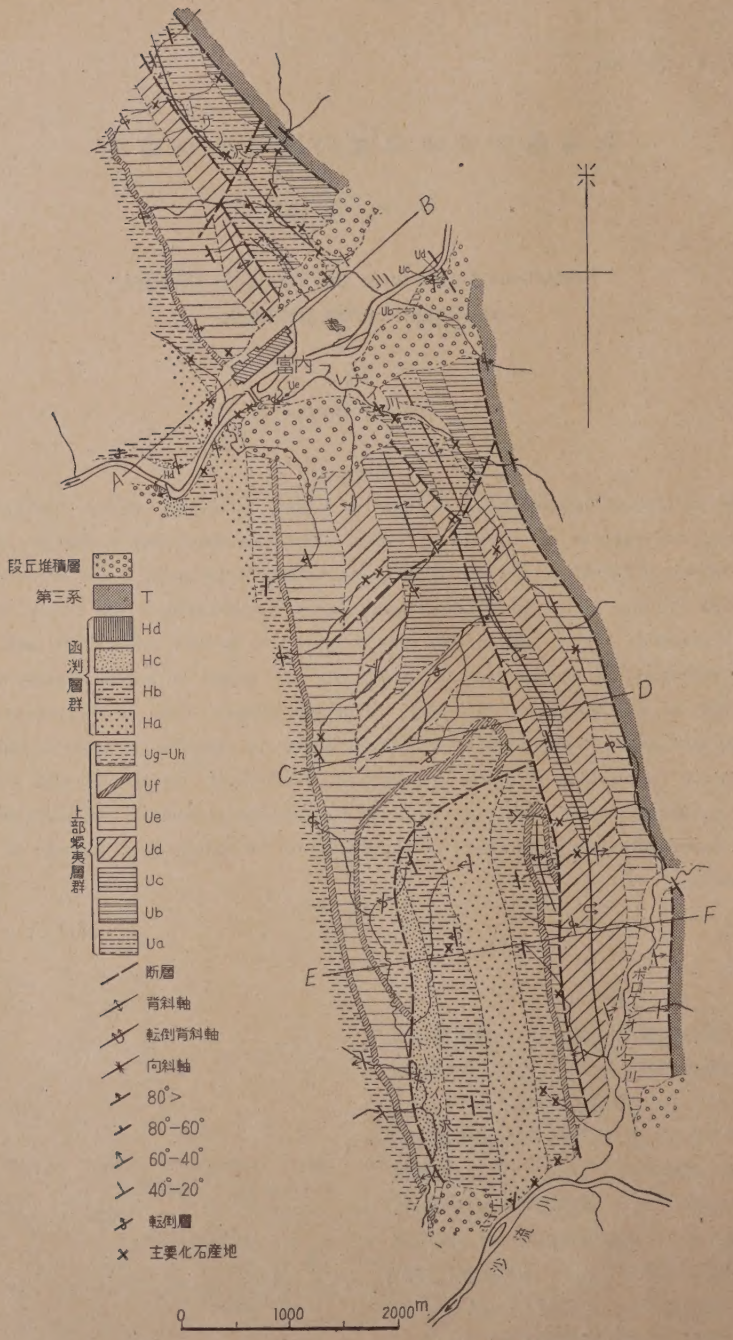
The Cretaceous deposits in the Tomiuchi district, southern central Hokkaido, which are a southern extension of the Cretaceous rocks extensively developed in the so-called Ishikari coal field, consist of the Upper Yezo and superjacent Hakobuchi groups, and show an intensively overturned folding. By the detailed stratigraphic classification of the Upper Yezo group, the Upper Urakawan stage in the present area is known to be very much thick and rich in very fine-grained sediments throughout from the lower to the upper, although a more or less thick tuffaceous bed is interbedded in the upper. This fact closely relates to the sedimentary facies of the Hakobuchi group, and therefore will bring a clue to suppose a much subsiding part in the sedimentary basin, that is, Yezo geosyncline. Moreover, to the cyclical sedimentation universally recognized in the Cretaceous strata in the meridional zone of Hokkaido including this area, some consideration is given from the standpoint of the sedimentary history of the Cretaceous formation.

要　旨

北海道中央南部の富内地域の白堊系は，石狩炭田の東側に広く発達する白堊系の南方延長にあたり，上部蝦夷層群と函淵層群とからなり，転倒褶曲を行なつている。従来層序が明らかにされていなかつた上部蝦夷層群を検討した結果，浦河統上部階はかなり厚く，かつ細粒堆積物に著しく富むことがわかつた。函淵層群の堆積相はこの事実と密接な関連があり，堆積盆地内における沈降部の位置を推察する手掛りを与えている。函淵層群については，従来の知識の改変をほとんど必要としないが，若干の新事実をみいだした。また地質構造に関しては，とくに調査地域南半部の構造を解明することができた。最後に，本地域だけでなく，北海道中軸帯を通じて白堊系

第1図　位　置　図

*　石油資源開発株式会社受託調査，発表許可昭和34年12月
**　北海道支所



第2図　富内地域白聖系地質図

に認められる堆積輪廻層，およびそれと白堊系の堆積史との関連を考察した。

1. 緒　言

北海道中央南部の勇払郡穂別村富内（旧称辺富内）地域（第1図）の白堊系は，石狩炭田南部の特異な地質構造に，あるいは石油資源に関連して，これまでに多くの人々によつて調査，研究されてきた。なかでも故大立目謙一郎[13]はこの地域周辺の地質構造を明らかにし，かつ函淵層群（地層名として辺富内統を使用）の層序の大綱を樹立した。また含油層に関連して堆積岩の岩石学的研究が上床国夫・大立目[13]によつて行なわれた。さらに松本達郎[5]は生物層序学的研究を行ない，この地域をヘトナイ統の模式地とした。最近では橋本亘[3][7]によるこの地域一帯の調査があり，地質構造についての見解が発表された。

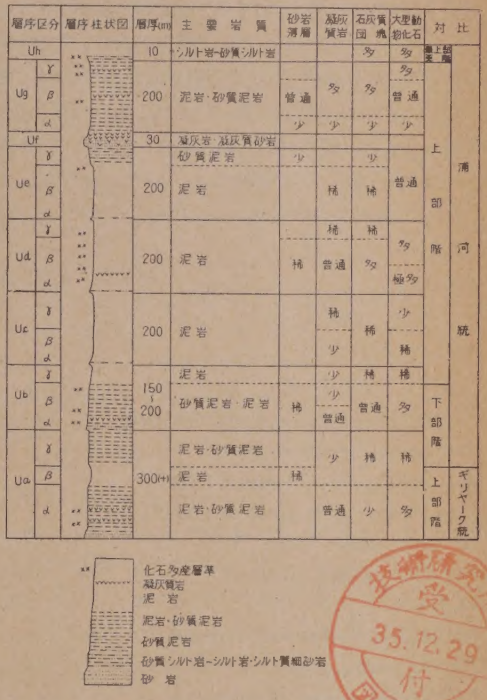
筆者は，たまたま石油資源開発 K. K. の委嘱によつて，1957年夏に富内付近およびその南方（沙流川以北）の白堊系を調査する機会を得た。調査の結果，上部蝦夷層群の層序を樹立するとともに，若干の新事実を附け加えることができたので，こゝに報告する次第である。

2. 層　序

白堊系はほゞ NNW—SSE 方向の狭い帯状をなして分布し，上部蝦夷層群とその上位に整合で重なる函淵層群とからなり，大局的には北から南に向かつて上位の地層が分布するようになる。白堊系と東側の第三系とは，ポロケシオマップ川において不整合関係（滝ノ上層が白堊系を直接に覆う）が局地的に残存されている例を除いて，すべて断層関係にある。他方，地質図では省略したが，西側の第三系とも断層で接している。白堊系の両側に接するこれらの第三系は，幌内層群から滝ノ上層にいたる地層で，大局的にみると両側ともに南方ほど上位の地層が白堊系と接するようになる（第2図）。

2.1 上部蝦夷層群

下限はわからないが，少なくとも見られる限りにおいては1,300m余りの厚さを有する。本層群の上限から約200m下位に厚さ30m内外の特徴的な凝灰質岩層（富内橋凝灰岩層）が容易に識別できる以外は，ほとんど暗灰色無層理の泥質岩からなるので，本層群の岩相的層序細分は比較的困難である。しかし，若干の層準に緑色を帯びた粗粒の泥質堆積物が認められ，また岩質のほかにも凝灰質岩・石灰質団塊・大型動物化石・砂岩の薄層の含有される量，および化石相などについては垂直的変化が認められる。それらの観察の結果，上部蝦夷層群を下位から Ua・Ub・Uc・Ud・Ue・Uf・Ug および Uh の8層に区分し，さらに各層を α・β および γ に3分した（第3図）。また本層群から産出する化石は第1，2表に示すとおりである。以下層序の記述については，第3図に示されている事項はなるべく省略するようにした。



第3図　上部蝦夷層群層序総括図

技術研究所 受 35.12.29 付 図書室

Ua　下限は不明であるが，最下部（便宜的に次記の下部，すなわち α に含める）は粗粒堆積物によつて占められている。この最下部は下位から緑灰色の軟かい凝灰質中粒砂岩・シルト質中粒～細粒砂岩および帯緑色の暗灰色砂質シルト岩に分けられ，全体にわたつて緑色の砂粒・細角礫（いずれも火山岩質ガラスの変質したものと思われる），さらに黒雲母を多量に含んでいる。最下部全体の厚さは，下限が不明であるが，見られる限りでは10m内外である。下部（α，前記の最下部を含めた厚さは150m内外）を構成する泥質岩はしばしば頁岩質となり，また砂質となるために多少青色～緑色を帯びることがある。帯緑色～白色の凝灰岩および凝灰質砂岩（厚さは一般に10cm以下で，ときどき30cm内外，これより上位の地層については色および厚いもの以外は厚さを省略する）はしばしば30cmおき位にひんぱんに発達する。石灰質団塊には植物質片がきわめて少量含まれている。

下部からは多量の化石が産出する。イノセラムスがア

ンモナイトよりもはるかに優勢であり，大型の *Inoceramus hobetsensis* の多いことが特色である。中部（β，厚さ50m内外）からは *I. hobetsensis* がまれに産出する。上部（γ，厚さ100m内外）には下部—中部の化石群と異なつて *I. uwajimensis* などがみいだされる。

Ub 下限部（α，厚さ約7m）は帯緑色の砂質シルト岩～シルト岩であつて，シルト質細砂岩ないし細粒～中粒砂岩の部分を伴う。この下限をなす地層には，多量の緑色の砂粒および細角礫（いずれも火山岩質ガラスの変質したものと思われる）のほかに，石灰質団塊が少なからず含有され，また場所によつては多少凝灰質となつている。本層は下位のUaや上位のUcに較べて全体としてより粗粒であり，泥岩は砂質を帯びることが多く，しばしば葉理が発達する。凝灰岩・凝灰質砂岩が下半部においてしばしば50cmおき位にひんぱんに発達する。石灰質団塊はしばしば大型（径0.3～1m内外），かつ扁平（いくぶん厚い皿形）であつて，植物化石の破片や炭質物片を少なからず包含する。とくに下限近くにおいて，厚さ50cm内外の石灰質団塊帯ないし石灰質砂岩層ともいうべき部分が存在し，さらに約50m上位の層準にもこのようなものが認められる。このような部分から *Inoceramus uwajimensis* の化石が多量に産出する。本層の堆積物には緑色の砂粒および炭質物が少量ながらも全体を通じて含まれ，この傾向はとくに次に述べるUb

第1表 上部蝦夷層群産化石表

	Uc		Ub			Ua		
	γ	β	γ	β上部	β下部	γ	β	α
Neophylloceras subramosum SHIMIZU					F			
Tetragonites glabrus (JIMBO)						R		R
Anagaudryceras limatum (YABE)					R			
Gaudryceras denseplicatum (JIMBO)	R			?	R			R
G. tenuiliratum YABE	F		R					
Damesites damesi (JIMBO)				R				
Damesites sp.					R			
Mesopuzosia yubarensis (JIMBO)				?	R			F
Pachydesmoceras sp.								R
Pachydiscidae gen. & sp. indet	R							
Scaphites pseudoaequalis YABE					F			
Scaphites sp.								R
Otoscaphites puerculus (JIMBO)					R			
Scalarites sp.						R		
Pseudoxybeloceras quadrinodosum (JIMBO)	R							
Baculites sp.					F			
Inoceramus hobetsensis NAGAO et MATSUMOTO							R	A
I. uwajimensis YEHARA				C	A	R		
I. mihoensis MATSUMOTO	R	R						
I. cf. *ezoensis* YOKOYAMA	R	R	R					
I. naumanni YOKOYAMA	F	R	R					
Nanonavis sachalinensis (SCHMIDT)		R						
Propeamussium cowperi WARING var. *yubarensis* YABE et NAGAO	R							
Anomia sp.				R				
Dentalium sp.					R			
Rostellaria (?) *japonica* NAGAO				R				
Simple coral			R	R				
Echinoidea							R	
Crab				R				

VA：極多，A：多，C：普通，F：少，R：稀

の下部一中部 (β) の下部に顕著であつて，量的にも少なくない。また緑色の砂粒ないし細角礫がしばしば団塊中に含有されている。

下部一中部 (β，厚さ 100～150m 内外) から多産する化石では，全体としてイノセラムスがアンモナイトよりも優勢であり，*I. uwajimensis* が多産することが特徴的である。アンモナイトは下部の方に優勢であり，しかも異常型[12] のものが正常型[12]のものよりもむしろ多く，前者では *Scaphites*, *Baculites* が優勢である。*I. uwajimensis* は団塊から多産するだけでなく，泥岩中にも密集帯をなして多産する。アンモナイトはおゝむね団塊中からみいだされている。上部 (γ，厚さ 50m 内外) からは下部一中部の化石群と異なつて *Inoceramus naumanni* や *ezoensis* 群のイノセラムスが産出している。

Uc 下限部 (α) は少なくとも 2 m の厚さをもつ帯緑色の砂質シルト岩または細粒砂岩 (部分的にシルト質) である。その直上の泥岩は多少砂質を帯びる。本層は前述の Ub に較べて全体としてより細粒となるとともに，凝灰質岩・石灰質団塊・化石の含有量も乏しくなつてくる。しかし凝灰質岩・化石の含有量によつて下部 (β，厚さ 100m 内外) と上部 (γ，厚さ 100m 内外) とに区分される。石灰質団塊は一般に扁平な形を呈し，ときには大型 (径 1 m内外) になることがある。団塊中に包含されている植物質物の量はきわめて少量である。化石ではイノセラムスの方がアンモナイトよりもむしろ優勢である。イノセラムスでは *Inoceramus mihoensis* がまれにみいだされ，また *I. naumanni* の産出も少量である。

Ud 下限部 (α) は帯緑色の砂質シルト岩によつて占められる。この地層は緑色の砂粒を含み，厚さは 2 m 内外である。これより上位の部分は凝灰質岩・石灰質団塊の含有量によつて下位から β (厚さ 150m 内外) と γ (厚さ 50m 内外) とに区分できる。β の最下部は場所によつて砂質になる。凝灰岩・凝灰質砂岩が全体として少なくなく，とくに下半部ではしばしば 1 mおき位に発達している。石灰質団塊は一般に径 30～50cm 内外の球状ないし厚い皿形を呈し，ときには径 1 m内外の大型になることも少なくない。また亀甲石 (Septarian nodule) もしばしばみられる。団塊中に包蔵されている植物化石の破片や炭質物は，下位の地層の場合に較べてより多くなるが，量的には全体として多くはない。

本層は上部蝦夷層群中最も化石に富む地層である。化石は概して団塊中から産出する。化石のうちではアンモナイトの方がイノセラムスよりも優勢である。アンモナイトでは正常型のものが異常型のものよりも優勢である。しかし異常型のものは下部の方に優勢であるので，下部ではむしろ正常型のものと異常型のものとは同じ位になる。正常型のものでは *Gaudryceras* のほかに *Neophylloceras*, *Tetragonites*, *Damesites* が，異常型のものでは *Polyptychoceras*, *Subptychoceras* が優勢である。さらに *non-bituberculate Pachydiscids* (おもに *Anapachydiscus*) の産出も目立つている。イノセラムスでは *Inoceramus naumanni* が少なからず産出しているが，*ezoensis* 群のものはまれである。

Ue 下限部 (α) は少なくとも 1 m の厚さを有する帯緑色の細砂質シルト岩または細粒砂岩 (部分的にシルト質) である。この地層は緑色の砂粒を多量に含むことがある。本層の主部 (β，厚さ 150m内外) を構成する泥岩はきわめて細粒，かつ均質で，砂質物をほとんど含まないようである。しかし最上部 (γ，厚さ約 50m) はより粗粒となつて，砂質泥岩から構成され，この岩石はしばしば頁岩質となつている。またしばしば不明瞭な層理が認められ，細粒～中粒砂岩の薄層 (厚さ 2 cm 以下) を少量伴う。さらに本層の上限から 20～25 m下位に灰色無層理の中粒砂岩が挟在する。この砂岩層は厚さ 2～3 m内外であつて，調査地域全体にわたつてよく追跡される。化石は全体として少なくないが，局部的には (とくに上部において) 比較的多量に産出することもある。化石は一般に泥岩中からみいだされる。アンモナイトよりもイノセラムスの方がはるかに優勢である。イノセラムスでは，Ud の場合と異なつて *Inoceramus naumanni* のほかに，*ezoensis* 群のものも少なくない。*ezoensis* 群のうち，とくに *I. japonicus* は主部 (β) の最上部において泥岩中に多量に産出し，*I. amakusensis* は主部 (β) の下部に優勢である。

Uf (富内橋凝灰岩層) 本層はこの地域の上部蝦夷層群中最も粗粒堆積物に富み，かつ著しく凝灰質であることによつて特徴づけられ，鍵層として調査地域全体にわたつてよく追跡される。厚さは 30m 内外で，堆積物は下位から上位に向かつて粒度を減じ，下部の凝灰質砂岩ないし粗粒凝灰岩と上部の凝灰質泥岩ないし細粒凝灰岩とからなる。富内市街地南方の富内橋南端にある大露頭において標式的に露出し，厚さは約 33m である。こゝにおける詳細な層序は下記のとおりである。上位から

(5) 凝灰質泥岩ないし細粒凝灰岩：粒度はシルト質極細砂～シルト質粘土。灰色，薄層理，粒度を異にするものが細互層をなし，全体としては上位ほどより細粒となる。より粗粒のものは軟かく，より細粒のものは硬い。黒雲母の薬層を含む部分がある。厚さ 10.5m (±)

(4) 凝灰質シルト質細粒砂岩ないし細粒凝灰岩：灰色に黄緑色斑点を混じえ，硬い部分と軟かい部分とがあ

第2表 上部蝦夷層群産化石表

	Uh	Ug			Ue			Ud		
		γ	β	α	γ	β 上部	β 下部	γ	β 上部	β 下部
Neophylloceras subramosum SHIMIZU		R			R			F		F
N. ramosum (MEEK)			R						C	
Phyllopachyceras ezoense (YOKOYAMA)		?			R			R		R
Tetragonites glabrus (JIMBO)								R	R	C
Gaudryceras denseplicatum (JIMBO)		R	?					R	?	F
G. tenuiliratum YABE		C	R		R	?		A	F	C
G. tenuiliratum var. *ornata* YABE										R
G. striatum var. *paucistriata* MATSUMOTO								R		R
Zelandites kawanoi (JIMBO)		R								
Zelandites sp.								R		
Damesites damesi (JIMBO)								F		C
Hauericeras (*Gardeniceras*) *angustum* YABE		R	R							
Neopuzosia ishikawai (JIMBO)		?				R		R	?	R
N. japonica (SPATH)								?		R
Yokoyamoceras jimboi (YABE)								R		
Y. (?) *mysticum* MATSUMOTO										R
Anapachydiscus sutneri (YOKOYAMA)										F
A. cf. *fascicostatus* (YABE)										R
Anapachydiscus (?) sp.			R							
Eupachydiscus haradai (JIMBO)	?	R								
Pachydiscidae gen. & sp. indet.					R					
Menuites naibutiensis MATSUMOTO										R
M. pussilus MATSUMOTO								R		
Menuites sp.					R			?	?	
Peroniceratidae gen. & sp. indet.								R		
Hyphantoceras sp.										R
Bostrychoceras sp.										R
Polyptychoceras obstrictum (JIMBO)								R	R	R
P. haradanum (YOKOYAMA)					R			R	F	A
P. pseudogaultinum (YOKOYAMA)					R			R		C
Polyptychoceras sp.		R			R				R	
Subptychoceras yubarense (YABE)		?			R			R	R	C
Pseudoxybeloceras quadrinodosum (JIMBO)							R	R		R
Baculites sp.								R		R
Aptychus									R	F
Inoceramus mukawaensis NAGAO et MATSUMOTO									R	
I. cf. *mihoensis* MATSUMOTO										R
I. ezoensis YOKOYAMA		R			R	R	F	R	R	R
I. japonicus NAG. et MAT.		R	F	R	R	C	R	R		
I. amakusensis NAG. et MAT.							F	?	R	?
I. naumanni YOKOYAMA		VA	A	F	C	F	R	C	C	F
I. orientalis SOKOLOW	A									
I. orientalis var. *ambiguus* NAG. et MAT.	F	R								
I. pseudosulcatus NAG. et MAT.	R									

	Uh	Ug			Ue				Ud	
		γ	β	α	γ	β 上部	β 下部	γ	β 上部	β 下部
Nucula cf. *formosa* NAGAO		R	R					R		
N. radiocostata NAGAO								R		
Acila (*Truncacila*) *hokkaidoensis* NAGAO		R						R		R
Nanonavis sachalinensis (SCHMIDT)		R	R					R		R
Propeamussium cowperi WARING var. *yubarensis* YABE et NAGAO					R					
Anomia sp.							R			
Lucina (*Myrtea*) *ezoensis* NAGAO		R	R							
Scurria cassidaria (YOKOYAMA)		F				?	R			
Scurria sp.								F		R
Margarites cf. *sachalinensis* NAGAO							R			
Tessarolax japonicus YABE et NAGAO										R
Simple coral										R
Echinoidea										R
Crab									R	

る。おゝむね無層理であるが，下部には葉理，上部には葉理・薄層理が認められる。ガラス質であるが，上部では結晶片を含む。黄緑色の火山礫・暗灰色凝灰質粘土岩は下部に多いが上部では少ない。厚さ 11m (±)

(3) 凝灰質シルト質中粒～粗粒砂岩ないし粗粒凝灰岩：灰色に緑色斑点を混じえ，硬い。全体としては無層理であるが，上部では多量の凝灰質泥岩片を含むことによつて葉理を示す。ガラスを主とし，結晶を混じえる。下部では石灰質団塊状のもの (径 20～50cm) が少なからず含まれる。上部ではレンズ状 (径 10～20cm) の暗灰色凝灰質粘土岩が少なくない。厚さ 7 m (±)

(2) 凝灰質シルト質粗粒～中粒砂岩ないし粗粒凝灰岩：灰色に白色斑点を混じえ，硬い。無層理，部分的に不明瞭な層理がみられる。結晶とガラスからなる。厚さ 2.5m (±)

(1) 凝灰質シルト質粗粒～極粗粒砂岩ないし粗粒凝灰岩：灰色に白色斑点を混じえ，硬い。無層理，部分的に厚層理。結晶は角張り，長石が多く有色鉱物を混じえる。扁平な断片状 (径 1～3 cm)・球状の暗灰色凝灰質泥岩を含む。厚さ 2 m (±)

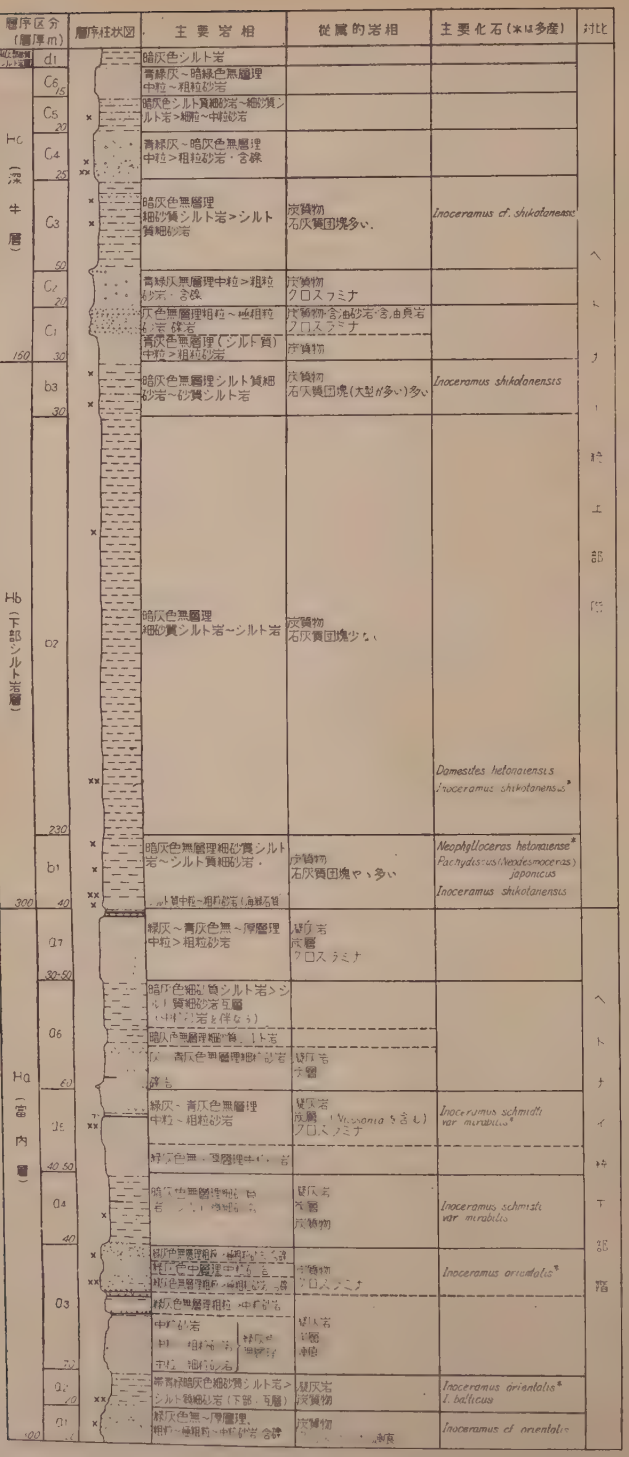
この場所における本層上部のガラス質凝灰岩は，鏡下では多量の斜長石 (中性長石に灰曹長石を混じえる) のほかに，まれに黒雲母・紫蘇輝石を含み，火山ガラスを基質とし，石英安山岩質である。

Ug　泥質岩はしばしば頁岩質となつている。またしばしば層理が認められる。Ug の下部 (α，厚さ 50m内外)　中部 (β，厚さ100m内外) に挟有される砂岩薄層 (厚さ 5 cm以下) および葉層は灰色を呈し，シルト質，細粒であつて葉理を示す。凝灰質岩は中部 (β) および上部 (γ，厚さ 50m 内外) に多く，とくに上部では 1～2 mおき位にひんぱんに発達することがあり，厚さはしばしば 1～2 m内外となる。団塊は一般に扁平な形状を呈し，ときどき表面が黄褐色を帯びる。なお上部に含まれる団塊はしばしば少量の植物化石破片を含有する。

化石は団塊からも母岩からも同じ位に産出する。大局的にはアンモナイトよりもイノセラムスの方が優勢である。アンモナイトは下部一中部よりも上部の方により多く産出している。アンモナイトでは正常型の *Gaudryceras* が優勢である。イノセラムスでは，Ue の場合と異なつて *ezoensis* 群のものが減少し，*Inoceramus naumanni* が多量に，とくに上部においてきわめて多量に産出する。

Uh　本層は上部蝦夷層群の最上部を占める，より粗粒の堆積物からなる。この地層は松本達郎の函淵層群の基底部 (III—IVa)[5] に相当するものであるが，上部蝦夷層群への漸移部であり，また上位の函淵層群に向かうよりも下位の地層に向かう方が岩相変化が緩慢であるので，こゝでは上部蝦夷層群に含めた。堆積物は青灰色を呈し，いくぶん軟かい。石灰質団塊は一般に径 30cm 内外の球状ないし厚い皿形であつて，ときどき径 1 m内外の大型となる。また団塊は少量の植物化石の破片を含み，さらにしばしば葉理を示す。

化石では，イノセラムスの方がアンモナイトよりもはるかに優勢で，団塊からも母岩からも豊富に産出する。



第4図　函淵層群層序総括図

イノセラムスのうちで多産するものは *Inoceramus orientalis* である。

対比 上部蝦夷層群の対比は第3図に示されるとおりである。なお本地域の上部蝦夷層群と南方の富川図幅地域北東部に発達する上部蝦夷層群[4]との対比を試みると，後者の $C_3 \cdot C_4 \cdot C_5$ 下部および C_5 中部—上部はそれぞれ本地域の Ua・Ub・Ud および Ue -Uh にほゞ相当する。

2.2 函淵層群

上部蝦夷層群とは整合関係にあるが，急激な岩相変化を示す。岩相の垂直的変化が著しく，全体としては粗粒堆積物に富む。しかし全体の厚さが 800m 内外に及び，かつ中部に細粒堆積物が厚く発達することは，この地域の函淵層群の特徴である。

函淵層群の岩相的層序区分については，松本によるもの[5][6]が調査地域全体にわたつて適用され，こゝでは松本の IV の代りに H の記号を使用したにすぎない。また特筆すべき新知見も得られなかつた。したがつて層序学的記述は第4図に示すように概述するにとゞめた。しかし調査の結果，越川両岸で得られた若干の新事実について述べたい。凝灰岩が従来知られていた層準以外にもみいだされた。

Ha_2 の下限部：厚さ 1.7m，1層
Ha_3 に挟在する2枚の炭層のうち上位の炭層中：厚さ 0.3m，1層
Ha_4 の下限部：厚さ 2 m，1層
Ha_5 の炭層中：厚さ 5 cm，2層
Ha_7 の上限近く：厚さ 0.3m，1層
Hc_3 の上部：厚さ 0.5～1m，1層

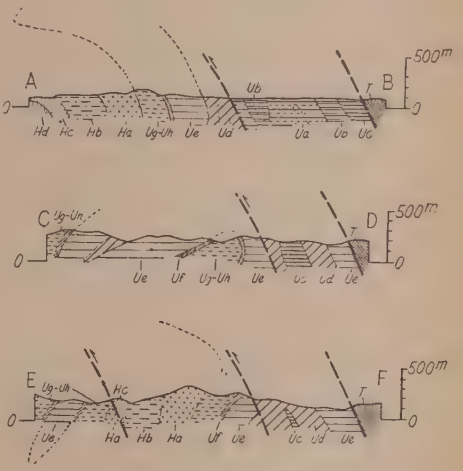
Ha_6 に挟在する凝灰岩は，鏡下では多量の石英・斜長石（中性長石）のほかに少量の黒雲母，さらに紫蘇輝石をまれに含んでいて，石英安山岩質のものである。

炭層も Ha_4 の中部および Ha_6 の下部に厚さ 1 m内外のものが挟有されることがわかつた。さらに Ha_1 の砂岩および Ha_3 の夾炭部の砂岩に漣痕が観察された。

次に化石の産出について若干ふれたい。Ha_2 には *Inoceramus orientalis* が多産し，Ha_5 には厚さ約 1.5m の *Ostrea* 層がみられる（後者は沙流川左岸の場合）。Hb は最下部（b_1，厚さ 40m 内外）・最上部（b_3，30m内外）が主部（b_2）に較べてより粗粒で，化石が b_1 から b_2 の下部にかけて少なからず産出する。この化石に富む部分の下部では，アンモナイトとイノセラムスとは同じ位に産出し，前者では正常型の *Neophylloceras hetonaiense* MATSUMOTO，後者では *Inoceramus shikotanensis* NAGAO et MATSUMOTO が優勢である。上部ではイノセラムスの方がアンモナイトよりも優勢になつて，*I. shikotanensis* が少なからず産出する。また *I. shikotanensis* は b_3 でも少量みいだされるが，Hc では疑わしいものがきわめてまれに含まれているにすぎない。

3. 地質構造

本地域の白堊系の構造は，根本的には石狩炭田南部における基本的構造に関連して，大局的にみると西方へ転倒する過褶曲によつて規定されている（第5図）[註1]。このような構造的形態が最終的に確定された時期は，周辺の地質構造から判断すると，鮮新世末期であろう。地層は一般にNNW—SSEの走向をとり，60～80° の傾斜を示し，転倒していることが少なくない。



第 5 図 地質断面図

白堊系分布地域の東側部では，軸面が東方に傾斜する転倒背斜構造をつくる。この背斜の西側にNNW—SSE方向の顕著な走向断層が通る。この断層より西側では前述の転倒背斜構造がさらに強く転倒し，あたかも横臥褶曲のようなことを行なつている。

第5図のA—B，C—D，E—F断面の順に，すなわち北から南に向かつて，横臥した背斜の頂部の前下方への突込みが著しくなつてゆく。しかしA—B断面に示された転倒背斜は，図示された部分の西方，すなわち富内西方ではC—D断面の左半部にみられるような状態を示

註1) 白堊系地域の東側部を通る顕著な走向断層より西側の構造については，調査地域内の地層の分布状態から直接に判断する限りでは，第5図に示したものと異なつた解釈が可能である。しかし富内西方の函淵層群にみられる轍転構造[5][13]を考慮に入れると，第5図に示すような構造の解釈が合理的である。

す。したがつて富内西方にみられる醜転構造は南方では東へずれて現出することになる。このような醜転構造は調査地域北方の中穂別およびサヌシベ方面にも知られている[3]。この地域周辺に発達する4つの醜転構造は雁行状に配列し，南方のものほど東方にずれて現われる註2)。醜転構造の南翼では，地層はむしろE—Wに近くなるような走向をとり，30°内外ないしそれ以下の緩傾斜をもつて北方へ転倒している。

断層にはNNW—SSE系のものとNE—SW系のものとがある。前者は東から西に向かう衝上性の断層である。白亜系分布地域の東側部を通るものはとくに顕著であつて，断層の東側は北方ほどより大きく衝き上げている。NE—SW系の断層は見掛上南落ちで，とくに醜転構造の形成と関連があると考えられる。

4. 堆積相

4.1 上部蝦夷層群の堆積相

本層群は全層を通じて主として細粒均質な泥質岩からなるが，泥質岩の粒度，含有される砂岩薄層・凝灰質岩・石灰質団塊・大型動物化石・植物化石や炭質物の量，さらに化石のうちアンモナイトとイノセラムスとの優勢度，アンモナイトにおける正常型のものと異常型のものとの優勢度などの点について垂直的変化を示す。したがつて下位より Ua（下限不明），Ub—Uc，Ud—Uh の3堆積輪廻層[11][12]に区分される。これらの堆積輪廻層における岩相・化石相の垂直的変化の一般的傾向は，層序の記述のところであげたことからわかるように，小平蘂川流域の白亜系[12]について指摘したものと調和的である。またこれらの堆積輪廻層は細粒堆積物に富んでいて，400～600m 内外の厚さを有する。

凝灰質岩はギリヤーク統上部階の上部・浦河統下部階の中部—上部・浦河統上部階の中部および上部に発達している。化石の産出状況についてみると，*Inoceramus hobetsensis* はギリヤーク統上部階の上部に，*I. uwajimensis* は浦河統下部階の中部—上部に，*I. naumanni* は浦河統上部階の上部に多産し，*I. japonicus* は浦河統上部階の中部—上部に優勢で，それらの多産する層準は *I. naumanni* の最も多産する層準よりも下位にくる。浦河統上部階は北海道中軸帯における従来の知識とかなり異なつた状況を示す。すなわち本階は非常に厚く，900m 内外の厚さに達し，かつ全層を通じてほとんど細粒堆積物からなり，砂質物がきわめて少ない。このような現象は次に述べる函淵層群の堆積と密接な関連をもつ。

4.2 函淵層群の堆積相

函淵層群に認められる堆積輪廻層[2][6]は，第7図の左側に示されているように，Ha・Hb・Hc—Hb（上限不明）の3層であり，さらに Ha では3亜輪廻層が識別される。これらの3亜輪廻層はそれぞれ砂岩礫岩部（動物化石をより多く含有する）に始まり含炭部に終わる。細粒相からなる Hb が示す1堆積輪廻層における岩相・化石相の垂直的変化の状況は，上部蝦夷層群の場合と本質的に同じである。Ha・Hb で示される2堆積輪廻層の厚さはそれぞれ約300 mである。また Ha_1 における亜輪廻層は90～120m 内外の厚さを有する。

凝灰質岩はヘトナイ統下部階の種々の層準に挟在し，ヘトナイ統上部階では上部にみいだされている。化石の産出状況については *Inoceramus schmidti* var. *mirabilis* はヘトナイ統下部階のむしろ下半部に産出しており *I. shikotanensis* は同統上部階の下部に優勢である。

この地域の函淵層群は，空知背斜地域[10]，函淵[6]，登川[6] などの場合と異なつて，全体の厚さ（上限不明）が800m 内外に及び，かつ中部に細粒堆積物が厚く発達している。このことは前述のように浦河統上部階の堆積相と密接な関連がある。すなわち富内地域では，北海道中軸帯西側の南部区[10][11]の他地域と異なつて，浦河統上部階がより厚く，細粒であることに調和して函淵層群もより厚く，かつ細粒相に富む。このような現象は南部区における堆積盆地の状態，とくに盆地内における沈降部の位置を推察する手掛りとなる註3)。

4.3 堆積輪廻層

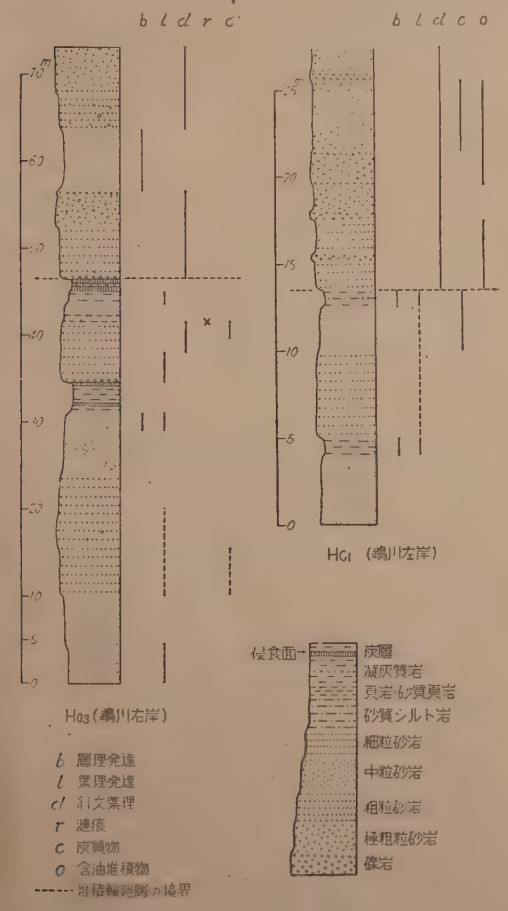
本地域の上部蝦夷層群・函淵層群だけでなく，筆者がかつて調査した他地域の中部蝦夷層群から函淵層群にいたる地層においても堆積輪廻が認められることを指摘してきた[10][11][12]。このような堆積輪廻層は，第1段階としては相対的に粗粒から細粒にいたる一連の地層として示

註2) この種の構造が，またその胚芽的なものであれ，微弱なものであれ，調査地域の南方にも認められるか否かを検討する必要がある。

註3) 南部区では，ギリヤーク統下部階の最大層厚部は主夕張川流域[5]に，浦河統上部階のそれはさらに南方の本地域に認められる。ヘトナイ統は富内地域よりも南方，しかも東側の，すなわち神居古潭帯内に位置する浦河地域[5]においてより厚く，かつ細粒相が著しく卓越する。したがつて，堆積盆地内の沈降部は時代の経過とともに大局的にみると南方へ移動した。かつヘトナイ世における沈降部は浦河世の場合よりも南方に移動しただけでなく，東方にずれた。このような浦河世からヘトナイ世にかけての沈降部の東方への移動は，北部区[10][11]の上猿払図幅地域[11]においても指摘される。なお上猿払図幅地域の白亜系の過半部は神居古潭帯内に分布している。

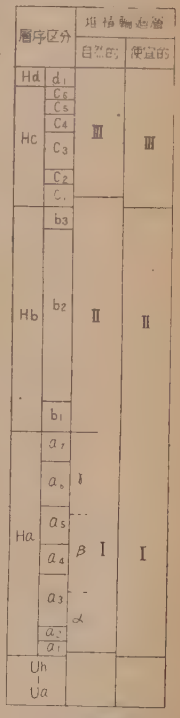
されるが，たんに粒度の変化だけでなく，相対的に浅い環境から深い環境への垂直的変化ができるだけ反映されているように，岩相全般・化石相の垂直的変化を総合的に考慮したうえで認識されるべきである。

堆積輪廻層の境界を決定するにあたつては，相対的に浅い環境に堆積したと考えられる相対的に粗粒な堆積物の下限を便宜的に堆積輪廻層の下限とみなした。しかし，このことは厳密には自然的，かつ合理的でない。なぜなら，この場合の粗粒堆積物は，原則として1堆積輪廻層の頂上部をなす海退性または隆起性の堆積物と，その上位の堆積輪廻層の基底部をなす海進性または沈降性の堆積物とから構成されているからである。したがつて，厳密にはそのような粗粒堆積物内のどこかに堆積輪廻層の境界を求めるべきである。その具体例として，本地域の函淵層群における Ha_3・Hc_1 の場合を検討しよう（第6図）。Ha_3 においては，2枚の炭層それぞれの



第6図　函淵層群における堆積輪廻層の境界（縦実線は岩相上の諸要素の発達状況または含有量の顕著な場合。縦破線はそれらの顕著でない場合を示す。）

直上には侵食面が観察されるが，岩質・堆積構造（層理・葉理・斜交葉理などの発達状況）および炭質物の含有状況などから，上位の炭層の上限を堆積輪廻層の境界とみなすことができる。Hc_1 では，侵食面が認められないが，岩質・堆積構造および含油砂岩・含油頁岩の含有状況などから，Hc_1 の層序断面のほぼ中央のところに堆積輪廻層の境界を設けることができる。このように厳密に境界がきめられる場合はよいが，実際には，堆積輪廻層が厚い粗粒堆積物，とくにそれが純海成堆積物からなる場合，岩相・化石相についての資料が不充分であると，堆積輪廻層の真の境界を決定することは容易ではない。したがつて，前述のように相対的に粗粒な堆積物の下限は便宜的に1堆積輪廻層の下限として認められることになる[註4]。このように堆積輪廻層の真の，自然的な境界と便宜的，人為的な境界とは当然食い違つてくる。それを富内地域の函淵層群を例として吟味しよう（第7図）。第7図からわかるように，両者の境界の食い違いは決して大きくない。しかし，岩相・化石相の資料が不充分の場合，下限・上限が便宜的，人為的に定められた堆積輪廻層の厚さが薄く，かつ，その地層の始まりを示す粗粒堆積物が厚いほど，この堆積輪廻層と真の自然的な堆積輪廻層との層序的範囲は食い違いが大きくなる。



第7図　函淵層群における堆積輪廻層

こゝに述べたような堆積輪廻層は，あまり小さい単位のものに捉われないで認識されたもので，北海道中軸帯の白亜系に普遍的に認められる[註5]。しかし

註4)　北海道中軸帯の白亜系では，ある1つの相対的に粗粒の地層は，その上限よりも下限の方において，それに続く地層への粒度変化が大局的にみてより急激，かつより顕著であることが多い。

註5)　極端な沖合相では堆積輪廻をみいだすことが困難であり，また縁辺相ではこゝで述べたような亜輪廻や，さらに小単位の見掛上の輪廻が含まれることがあるので，普遍的な輪廻を認めることがむずかしくなり，さらに極端な縁辺相ではそのようなことが一層困難となる。なお中部蝦夷—函淵層群には12堆積輪廻層が認められ[10][11]，下部蝦夷層群は2堆積輪廻層からなるであろう。

個々の堆積輪廻層の年代的位置[11]は全域を通じて必ずしも同じでなく，場合によつてはかなりずれ註6)，またある時期では本地域の Ha のように，より小さい単位の局地的亜輪廻層も認められる[10][11][12]。このことは白堊系の堆積史と密接な関連がある。要するに，堆積輪廻層の認識にあたつては，北海道中軸帯白堊系の堆積が地向斜的沈降と造陸運動的沈降とによつて大きく規定されていることを念頭におくべきである。こゝに述べた堆積輪廻層は岩相的層序区分の1型式であるが，岩相的層序区分単位としての累層（formation）や部層（member）とは内容を異にする。しかし地層の単元の大きさからみると，1堆積輪廻層はほゞ累層に相当する。また層序的範囲に関しては，1堆積輪廻層は一般にそれが関連している階（北海道中軸帯の白堊系に認められる階）の層序的範囲を越えることがなく，ほゞ階ないし階の半分位の大きさの地層である。堆積輪廻層の層序的範囲の大小もまた白堊系の堆積史と密接な関連をもつ註7)。なお堆積輪廻層の厚さおよび標式的な堆積輪廻層における岩相・化石相の垂直的変化は，すでに述べたことがあるので[10][12]，ここでは省略する。

5. あとがき

本地域の白堊系の層序および構造については，さらに周辺の地域，とくに沙流川—額平川間の地域を調査する必要がある。また堆積輪廻層に関連して，将来函淵層群における堆積岩を岩石学的に検討したい。

本稿の公表にあたつては石油資源開発株式会社の承諾を得た。またこの地域の地質一般について東京教育大学の橋本亘教授から，一部の化石の同定について九州大学の松本達郎教授から教示を受け，堆積岩については本所の角靖夫の協力を得た。以上の方々に深く謝意を表する。

（昭和34年11月稿）

註6) このことはとくに北部区と南部区とで比較した場合に指摘される。

註7) 宮古世新期—ヘトナイ世新期における堆積史は，堆積相の巨視的な特徴からみると，第1段階（宮古世新期—同世末亜期），第2段階（ギリヤーク世古期—同世新期の前半），第3段階（ギリヤーク世新期の後半—浦河世末亜期）および第4段階（ヘトナイ世全般）の4段階を経過したと考えられる。第1，第3段階では，ともに堆積相が中軸帯全域にわたつてむしろ均一的であり，そのうち第1段階の堆積相はむしろそれより以前の下部蝦夷層群の堆積相と第2段階以降の堆積相との中間のものである。第2，第4段階ではともに堆積相が分化的であるが，両段階は内容的にかなり異なり，第4段階が海退的であることはいうまでもない。堆積輪廻層の年代的位置は，第1，第3両段階では全域を通じてほゞ同じであるが，第2，第4段階では地域ごとに異なり，亜輪廻層も生じた。堆積輪廻層の層序的範囲は第1段階では小さく，第3段階では大きく，第2，第4両段階では小さい場合も大きい場合もあるが，全体としてはむしろ小さい。なお堆積輪廻層の厚さは大局的にみると第1段階，第2—第3段階，第4段階ごとにうすくなる。

文 献

1) 吾妻穫・正谷清：最近の石油技術の進歩，探鉱，北海道地区，石油技術協会誌，Vol. 18, No. 4, 1953

2) 花井哲郎・坂本峻雄・水野篤行：北海道辺富内南方の地質について（講演要旨），地質学雑誌，Vol. 58, No. 682, 1952

3) 橋本 亘：日高・胆振班地質調査報告（手記），石油資源開発株式会社，1957

4) 今井功・角靖夫：5万分の1地質図「富川」，および同説明書，北海道開発庁，1957

5) Matsumoto, T. : Fundamentals in the Cretaceous Stratigraphy of Japan, Pt. I, II & III, Mem. Fac. Sci. Kyushu Imp. Univ., Ser. D, Vol. 1, No. 3; Vol. 2, No. 1, 1942～1943

6) Matsumoto, T. (Editor) : The Cretaceous System in the Japanese Islands, Jap. Soc. Promotion, Science, 1954

7) 長尾捨一・橋本亘・小山内熙：北海道中軸地帯の地質構造について（その1），（講演要旨），地質学雑誌，Vol. 62, No. 730, 1956

8) 根本忠寛・三本杉巳代治・水口文作：10万分の1地質図幅「登川」，および同説明書，北海道工業試験場地質調査報告，No. 5, 1942

9) 大立目謙一郎：石狩炭田南部の推被衝上構造の新事実に就て，矢部教授還暦記念論文集，Vol. 2, 1941

10) 田中啓策：石狩炭田空知背斜地域の白堊系，とくに上部蝦夷層群の堆積について，地質調査所月報，Vol. 10, No. 12, 1959

11) 田中啓策：5万分の1地質図幅「上猿払」，および同説明書，地質調査所，1960

12) 対馬坤六・田中啓策・松野久也・山口昇一：5万分の1地質図幅「達布」，および同説明書，地質調査所，1958

13) Uwatoko, K., Otatsume, K. : The Upper Cretaceous Oil-bearing Sedimentary Rocks of Hokkaido, Japan, Jour. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ., Ser. IV, Vol. 2, No. 2, 1933

14) 吉田尚・松野久也・佐藤博之・山口昇一：5万分の1地質図幅「比宇」，および同説明書，北海道開発庁，1959

549.322.21+549.324.31+549.517.2+549.623.7+549.742.114:536.7:553.31.06

熱水性環境における鉄鉱物の生成に関する熱力学的研究

大津秀夫*

Thermodynamical Study on the Formation of Some Iron Minerals under the Hydrothermal Environment

by
Hideo Otsu

Abstract

Iron minerals, such as hematite, magnetite, pyrite, pyrrhotite, siderite and chlorite, constitute the important parts of hydrothermal ores, and the conditions of their formation are very interesting subject in the fields of both pure science and its application.

Basal condition of the formation of each mineral under the hydrothermal environment is calculated as the function of activities of solutes in the hydrothermal solution, fugacities of co-existing gases and temperature, from the equilibrium constant or oxidation potential of the fundamental reaction which indicates the chemical relation between the mineral and its surroundings at the time of formation.

From the result of such thermodynamical calculations, mean environment of formation of paragenetic assemblage of minerals is theoretically inferred, in approximation. As actual examples, the writer considers the environment of formation of magnetite-siderite-pyrite-pyrrhotite-chlorite, and hematite-magnetite-pyrite-siderite-chlorite-quartz paragenetic assemblages.

要　旨

熱水溶液中で，赤鉄鉱・磁鉄鉱・黄鉄鉱・磁硫鉄鉱・菱鉄鉱・緑泥石等の鉄鉱物が生成する時の物理・化学的環境について，熱力学的な考察を行なつた。

これらの鉄鉱物が水溶液中で生成する時には，溶解している鉄分・硫黄分および炭酸分の活量，水素イオンの活量，および酸化電位が重要な役割を演ずる。溶解している鉄分・硫黄分および炭酸分は，それぞれ数種類の溶解種から構成されているが，溶解種相互の活量比は，一般的にいつて，温度，水素イオンの活量および酸化電位により決定される。したがつて，水溶液中での環境は，温度，水素イオンの活量，酸化電位のほか，溶解している全鉄分，全硫黄分および全炭酸分の活量で表わすのが適当である。

水溶液にはそれと平衡を保つ気体物質が必ず共存する。気体物質中，熱水性環境で重要なものは，H_2O, H_2, H_2S, SO_2, CO_2 および CH_4 である。

種々な溶解物質の活量，共存気体のフュガシティー，酸化電位および温度で示される環境の下で，鉄鉱物が生成する時の條件は，平衡恒数や酸化電位の計算から，理論的に求められる。そして，その結果から，種々の鉄鉱物により構成される共生集合体の生成環境を，近似的に推定することができる。天然にみられる共生集合体のうち，実例として，磁鉄鉱—黄鉄鉱—磁硫鉄鉱—菱鉄鉱—緑泥石，および赤鉄鉱—磁鉄鉱—黄鉄鉱—菱鉄鉱—緑泥石—石英の2種類の共生集合体について，生成環境を推定した。

1. 序　論

熱水溶液中で種々の鉄鉱物が生成する時の物理・化学的環境について，理論的な考察を行なつたので，その結果を報告する。

* 鉱床部

最近，地質学・鉱物学の分野における熱化学的研究は急速に発展し，鉱物および鉱物共生集合体の生成環境が，高温高圧の室内実験および熱力学に基づき，理論と実証の両面から，かなりの精度をもつて，定量的に判定しうるようになつてきた。この方面の研究は，とくに岩石学の分野で盛んに行なわれていて，すでに大きな成果が挙げられてきているが，鉱床における鉱石生成に関しては，研究がまだその緒についたばかりの感が深い。鉱石，とくに熱水性鉱石の生成環境はきわめて複雑で，非常に多くの要素により支配されるため，室内実験に基づく研究には，環境の制御に技術上の重大な困難が伴い，この方面からの究明はとくに遅れている。

このような現状の下で，熱力学の理論を用いた熱水性鉱物生成に関する理論的研究は，実験に基づく実証的研究の前駆として，待望されるところである。

熱水性鉱物生成に関する熱力学的研究は，J. Verhoogen (1938) による硫化鉱物の溶解度の理論的算出に対する古典的研究にその端を発し，最近では鉱液の化学組成 (P. B. Barton, Jr. 1957)，硫化鉱物の溶解度の再検討 (G. K. Czamanske 1959)，気体物質の分圧と温度に関する各種鉱物間の安定関係 (H. D. Holland 1959)，鉱床生成の化学的環境・鉱石成分の移動 (P. B. Barton, Jr. 1959) 等，多方面にわたつて研究が行なわれている。また，常温・常圧の限られた環境下で，水溶液によつて鉱物が生成する時の，化学的環境の影響・支配に関する理論的研究が，硫化鉱物の酸化・二次富化(R. M. Garrels 1954) や，化学沈殿性鉄・マンガン鉱石の生成 (N. K. Huber and R. M. Garrels 1953, K. B. Krauskopf 1957, N. K. Huber 1958) 等に関して行なわれている。

一方，熱水性鉱石，とくに東北日本内帯や西南北海道の，いわゆるグリンタフ地域に産出する熱水性鉱石の産状や鉱物組成に関する観察結果は，こゝ数年の間に著しく蓄積され，かつて知られていなかつた鉱物の共生関係が，続々発見されてきている (高畠彰1950, 大町北一郎1953, 田代忠一・萱木浅彦1956, 萱木浅彦・田代忠一・林高朗1956, 萱木浅彦・田代忠一1956, 竹内常彦・萱木浅彦1957-a, 榊原忠政1957, 関根良弘・大津秀夫・郷原範造・吉田善亮1957, 竹内常彦・萱木浅彦1957-b, 石橋正夫1957, 三枝守維1958, 藤原哲夫・斎藤昌之1958, 高橋清・田母神司郎・大津秀夫・浜野一彦1958, Y. Sekine 1959, 竹内常彦・島敞史・萱木浅彦1960)。

この段階において，この種の熱水性鉱石の主要構成鉱物である各種の鉄鉱物およびその共生集合体の生成環境を理論的に追究することは，熱水性條件下での鉱物の生成，ひいては熱水性鉱床の生成の研究に対して，非常に有意義であると考えられる。

一般に鉱物生成の熱力学的研究は，まず鉱物の生成を支配する要素を設定し，鉱物間の平衡條件をそれらの要素の組み合わせによつて表わし，それを用いて鉱物および鉱物共生集合体の生成環境を判定するという順をふんで進められる。筆者もまたこの順に従つて述べることにする。

鉱物の生成を化学的に扱う場合には，鉱物の分子式を正確に示すのが好ましいが，取り扱いを単純化するため，次のような簡単な式で表現することにする。

磁鉄鉱—Fe_3O_4	菱鉄鉱—$FeCO_3$
赤鉄鉱—Fe_2O_3	緑泥石[註1)]—$FeSiO_3$
黄鉄鉱—FeS_2	石英—SiO_2
磁硫鉄鉱—FeS	

緑泥石以外は上記のような簡単な化学式で充分近似されうるが，緑泥石はきわめて複雑な化学組成を有するフィロ珪酸塩鉱物であるので，これを単純なメタ珪酸塩の形で表わすのは，非常にラフな近似といわねばならない。しかしこゝでは K. B. Krauskopf (1957) や P. B. Barton, Jr. (1957) の例にならい，$FeSiO_3$ で表わすことにする。

2. 化学反応の熱力学

化学反応の熱力学は，それを古典的に取り扱う限りでは，すでに確立していて，多くの教科書に詳述されているので，こゝでは熱水性環境下で鉄鉱物が生成する時の反応を考察するのに必要な基礎部分についてのみ，その大要を記すことにする。

2.1 平衡恒数

溶解物質や気体が関与する化学反応の推移を知るには，まずその反応の平衡恒数を求める必要がある。一般に次のような化学反応において，

$$aA+bB+\cdots=mM+nN+\cdots \qquad (2\text{-}1)$$

平衡に達した時の各物質の活量（気体の場合はフュガシティー）を，$[A]$, $[B]$, …, $[M]$, $[N]$, … 等で表わせば，平衡恒数 K は，

$$K=[M]^m[N]^n\cdots[A]^{-a}[B]^{-b}\cdots \qquad (2\text{-}2)$$

で示される。この場合，固体および液体は常に単位活量を有するものとみなされる。溶解物質の活量 (activity) は濃度に近い値をもち，稀薄溶液では濃度で近似してさしつかえない。気体物質のフュガシティー (fugacity) は分圧に近い値をもち，分圧が小さい時はそれで近似さ

註1) 東北日本の熱水性硫化鉱石に伴う緑泥石は，鉄に富むものが多いとされている (中村威 1960)。

れる。こゝでは溶解物質の活量を mole/l, 気体物質のフュガシティーを気圧の単位で示すことにする

単位活量または単位フュガシティーの物質が有する1 mole 当りの生成自由エネルギ (標準生成自由エネルギ) を F^0_A, F^0_B, …, F^0_M, F^0_N…とし, このような標準状態において反応系から生成系へ至る自由エネルギの増加 (反応の自由エネルギ) を ΔF^0 とすれば,

$$\Delta F^0 = mF^0_M + nF^0_N + \cdots - aF^0_A - bF^0_B - \cdots \quad (2\text{-}3)$$

$$\Delta F^0 = -RT\ln K \quad (2\text{-}4)$$

こゝに T は絶体温度(°K), R は気体常数で,

$$R = 1.987 \text{ cal/deg. mole}$$

自然対数を常用対数に換算すれば, (2-4) は,

$$\Delta F^0 = -4.574 T \log K \quad (2\text{-}5)$$

標準生成自由エネルギは, 固体・液体および溶解物質では, 温度および外圧の函数であるが, 気体物質では温度のみの函数で, 圧力によらない。

2.2 酸化電位

反応に関与する物質間で, 電子の授受が行なわれる酸化還元反応では, 授受される電子の数および反応の自由エネルギに応じて, 反応系と生成系の間に電位差が生ずる。これが酸化還元電位または酸化電位である。一般に次のような酸化還元の電極反応で,

$$aA + bB + \cdots = mM + nN + \cdots + qe^- \quad (2\text{-}6)$$

酸化電位を Eh volt とすれば,

$$Eh = \frac{\Delta F^0}{q\boldsymbol{F}} + \frac{RT}{q\boldsymbol{F}} \ln K \quad (2\text{-}7)$$

こゝに $\boldsymbol{F}$ は Faraday 常数で, 23.063 cal/volt, ΔF^0 および K は, この場合は, (2-6) の反応の自由エネルギおよび平衡恒数のうち, e^- に関する項を除いたものである。自然対数を常用対数に換算すると, (2-7) は,

$$Eh = \frac{\Delta F^0}{q \times 23.063} + \frac{4.574 \times T}{q \times 23.063} \log K \quad (2\text{-}8)$$

(2-7) または (2-8) で与えられるよりも高い酸化電位を示す環境下では, (2-6) の右辺の, より酸化状態の側が, 逆の場合は, 左辺のより還元状態の側が安定となる。

$\frac{\Delta F^0}{q\boldsymbol{F}}$ は各物質が単位活量を有する場合の酸化電位で, 標準酸化電位, E^0, と称される。

2.3 反応の自由エネルギと温度の関係

平衡恒数および標準酸化電位は, いずれも標準状態における反応の自由エネルギの項を含む。したがつて, 種々の温度における平衡恒数や標準酸化電位を計算するためには, 反応の標準自由エネルギを温度の函数として与える必要がある。

(2-1) や (2-6) のような化学反応において, 反応系から生成系へ至る恒圧分子熱の標準増加および標準反応熱を, それぞれ ΔCp^0 および ΔH^0 とすれば, Kirchhoff の法則から,

$$\left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T}\right)_P = \Delta Cp^0 \quad (2\text{-}9)$$

ΔCp^0 がある温度範囲内で,

$$\Delta Cp^0 = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta C \cdot T^{-2} \quad (2\text{-}10)$$

のような温度の函数で与えられる時は, (2-9) を積分して,

$$\Delta H^0 = \Delta H^* + \Delta a \cdot T + \frac{1}{2}\Delta b \cdot T^2 - \Delta c \cdot T^{-1} \quad (2\text{-}11)$$

こゝに ΔH^* は積分常数である。

また, Gibbs-Helmholtz の式から,

$$\left(\frac{\partial (\Delta F^0/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H^0}{T^2} \quad (2\text{-}12)$$

(2-11) および (2-12) から,

$$\Delta F^0 = \Delta H^* - \Delta a \cdot T \ln T - \frac{1}{2}\Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2}\Delta c \cdot T^{-1} + IT$$

$$= \Delta H^* - 2.3026 \cdot \Delta a \cdot T \log T - \frac{1}{2}\Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2}\Delta c \cdot T^{-1} + IT \quad (2\text{-}13)$$

こゝに I は積分常数である。したがつて, 反応による恒圧分子熱の標準増加が, ある温度範囲内で, (2-10) のような温度の函数として与えられ, その温度範囲内のある温度での反応の標準自由エネルギおよび標準生成熱が既知の場合には, (2-11) および (2-13) から, (2-10) の適用温度範囲内の任意の温度における反応の標準自由エネルギを計算することができる。

しかし, 一般に, 溶解物質が関与する反応の ΔCp^0 は知られていない。したがつてこのような場合には, 近似計算に頼らざるを得ない。反応の前後におけるエントロピーの標準増加を ΔS^0 とすれば,

$$\Delta F^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (2\text{-}14)$$

ΔH^0 や ΔS^0 を温度に無関係とみなせば, ΔF^0 は上式により温度の一次式として近似的に表わすことができる。実際には ΔH^0 や ΔS^0 はいずれも温度に関係するので, この近似式は, 反応式が簡単で, しかも温度範囲の小さい時にのみ適用される。

ΔCp^0 が未知の複雑な反応については, (2-13) および (2-14) を組み合わせることにより, ΔF^0 を温度の函数として求めることができる。たとえば,

$$2Fe_2O_3 + 2H^+ + 2HS^- = FeS_2 + Fe_3O_4 + 2H_2O \quad (2\text{-}15)$$

のような ΔCp^0 が未知の複雑な反応は, これを次のように, ΔCp^0 既知の複雑な反応と, ΔCp^0 未知の簡単な反応に分解して取り扱うことができる。

$$2Fe_2O_3 + 2H_2Sgas = FeS_2 + Fe_3O_4 + 2H_2O \quad (2\text{-}16)$$

$$2H^+ + 2HS^- = 2H_2Sgas \quad (2\text{-}17)$$

(2-16) については,

$$\Delta F^0_{2-16,298^\circ K} = -25,600 \text{ cal.},$$

$$\Delta H^0_{2-16,298^\circ K} = -44,400 \text{ cal}$$

$$\Delta Cp^0_{2-16} = 22.86 - 2.62\times10^{-3}T - 3.01\times10^{5}T^{-2}$$

が知られているので, (2-11) および (2-13) から,

$$\Delta F^0_{2-16} = -52,110 - 52.6T\log T + 1.31\times10^{-3}T^2 + 1.51\times10^{5}T^{-1} + 217.3T$$

一方, (2-17) については,

$$\Delta H^0_{2-17,298^\circ K} = -1,440 \text{ cal},$$

$$\Delta S^0_{2-17,298^\circ K} = 69.2 \text{ cal/deg.}$$

が知られているので, (2-14) から近似的に,

$$\Delta F^0_{2-17} = -1,440 - 69.2T$$

(2-15) の反応式は (2-16) と (2-17) を加えることにより得られるが, その ΔF^0 もまた, ΔF^0_{2-16} と ΔF^0_{2-17} の和として与えられる。したがつて,

$$\Delta F^0_{2-15} = \Delta F^0_{2-16} + \Delta F^0_{2-17} = -53,550 - 52.6T\log T + 1.31\times10^{-3}T^2 + 1.51\times10^{5}T^{-1} + 148.9T$$

2.4 反応の自由エネルギと圧力の関係

温度が一定で圧力が変化する過程においては, 標準状態における反応の前後の体積の増加を ΔV^0 とすれば,

$$\left(\frac{\partial \Delta F^0}{\partial P}\right)_T = \Delta V^0 \qquad (2\text{-}18)$$

電離のような溶液内での反応や, 固体および液体のみが関与する反応では, ΔV^0 が非常に小さいので, 圧力による反応の自由エネルギの変化は, とくに高圧でない限り, 無視しても大差は生じない。また, ΔV^0 が無視し得ない場合でも, 固体や液体の熱膨脹係数および圧縮率は, 一般に非常に小さいので, 広い圧力範囲にわたつて, ΔV^0 を一定とみなすことができる。このような場合は, (2-18) より,

$$\Delta F^0 = \int_0^P \Delta V^0 dP = \Delta F^{00} + (P-1)\Delta V^0 \qquad (2\text{-}19)$$

こゝに ΔF^{00} は1気圧における反応の標準自由エネルギである。

前にも述べたように, 気体の標準生成自由エネルギは, 全圧に関係しないので, 反応の標準自由エネルギの圧力による変化は, 反応に関与する物質のうち, 気体物質を除いたものについて考慮すればよい。したがつて, 気体以外のものについての体積の標準増加およびそれらにかゝる圧力を $\Delta V^{0\prime}$ および P' とすれば, (2-4) および (2-19) より,

$$\Delta F^{00} = -RT\ln K - (P'-1)\Delta V^{0\prime} \qquad (2\text{-}20)$$

エネルギ単位を atm•cc から cal に換算すれば,

$$\Delta F^{00} = -4.574T\log K - (P'-1)\Delta V^{0\prime}/41.27 \qquad (2\text{-}21)$$

これから任意の温度・圧力における平衡恒数を計算することができる。しかし, 気体が関与するような, ΔV^0 がかなり大きい反応でも, 圧力が1,000気圧程度までは, 反応の標準自由エネルギから計算した平衡恒数や標準酸化電位が, 圧力によつて, 桁数が変わるほど大きく変化することはあまりないようである。

種々の物質の 25°C, 1気圧における標準生成熱・生成自由エネルギ・エントロピー・分子容および1気圧における恒圧分子熱と温度の関係を第1表に示す。HS^- および S^{-2} の生成熱とエントロピーは J. W. Kury, A. J. Zeilen and W. L. Latimer (1954) により, その他の生成熱, 生成自由エネルギおよびエントロピーは, W. L. Latimer (1952) によつた。恒圧分子熱は CH_4 を化学便覧 (1952), FeS を International Critical Tables (1926), その他を K. K. Kelley (1949) によつた。FeS および H_2O_{liq} の分子熱については附記参照。

3. 物質の溶解種

炭酸ガスを水に溶解した場合, 水溶液 (炭酸水) 中の溶解炭酸分は, $H_2CO_3 \cdot HCO_3^-$ および CO_3^{2-} として存在する。炭酸分のほかにも, 硫黄分が $H_2S \cdot HS^- \cdot SO_4^{2-}$ 等, 鉄分が $Fe^{2+} \cdot Fe^{3+} \cdot FeOH^{2+}$ 等として溶解しているように, 溶解物質には数種類の溶解種 (dissolved species) を有するものが多い。

これらの溶解種相互の活量比は, 環境に応じて変化し, ある環境下ではある種の溶解種が, 他の溶解種に較べて量的に優勢で, 水溶液中の反応に関しても, このような主要溶解種が最も重要な役割を果す。環境に支配される溶解種相互の活量比に関する知識は, 水溶液中の反応を論ずるにあたつて必要不可欠である。

3.1 炭酸分

炭酸分は水溶液中で, 次のように解離している。

$$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^- \qquad (3\text{-}1)$$

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{-2} \qquad (3\text{-}2)$$

これらの解離恒数は, 25°C, 1気圧でそれぞれ $10^{-6.4}$ および $10^{-10.3}$ である。すなわち,

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 10^{-6.4} \qquad (3\text{-}3)$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10.3} \qquad (3\text{-}4)$$

したがつて,

$$\frac{[H^+]^2[CO_3^{-2}]}{[H_2CO_3]} = 10^{-16.7} \qquad (3\text{-}5)$$

溶解している全炭酸分の活量を $[\Sigma CO_{2aq}]$ とすれば,

$$[\Sigma CO_{2aq}] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{-2}] = [H_2CO_3]\left\{1 + \frac{10^{-6.4}}{[H^+]} + \frac{10^{-16.7}}{[H^+]^2}\right\}$$

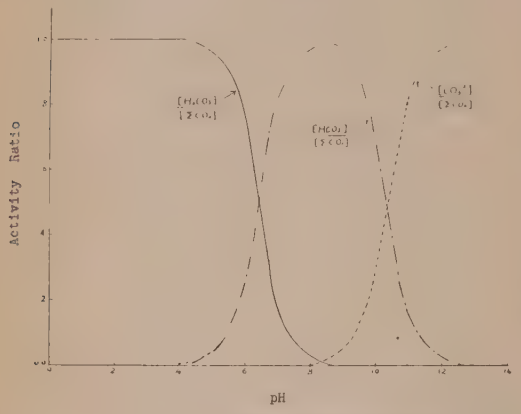
第 1 表 25°C. 1気圧における生成熱 H°, 生成自由エネルギ F°, エントロピー S° および分子容 V° および恒圧分子熱 Cp と温度との関係

物質	状態	H^0 (Kcal)	F^0 (Kcal)	S^0 (cal/deg)	V^0 (cc)	$Cp=a+bT+cT^{-2}$ (cal/deg)		
						a	$b\times10^3$	$c\times10^{-5}$
Fe	結 (α)	0.0	0.0	6.49	7.1	3.37	7.10	0.43
Fe^{2+}	溶	−21.0	−20.30	−27.1				
Fe_2O_3	結 (α)	−196.5	−177.1	21.5	30.5	23.36	17.24	−3.08
Fe_3O_4	結	−267.9	−242.4	35.0	44.6	39.92	18.86	−10.01
FeS	結 (α)	−22.72	−23.32	16.1	18.2	8.17	13.62	—
FeS_2	結	−42.52	−39.84	12.7	24.0	10.70	13.36	—
$FeCO_3$	結	−178.0	−161.06	22.2	29.3	11.63	26.80	—
$FeSiO_3$	結	−276.0	−257.0	20.9	33.8			
CO_2	気	−94.0518	−94.2598	51.061		10.55	2.16	−2.04
CH_4	気	−17.889	−12.140	44.50		5.90	9.60	—
H_2CO_3	溶	−167.0	−149.00	45.7				
HCO_3^-	溶	−165.18	−140.31	22.7				
CO_3^{2-}	溶	−161.63	−126.22	−12.7				
H_2S	気	−4.815	−7.892	49.15		7.02	3.68	—
SO_2	気	−70.76	−71.79	59.40		10.38	2.54	−1.42
SO_3	気	−94.45	−88.52	61.24		13.70	6.42	−3.12
S	気	53.25	43.57	40.085		5.43	−0.26	0.27
H_2S	溶	−9.4	−6.54	29.2				
HS^-	溶	−4.1	3.01	15.0				
S^{-2}	溶	7.8	22.1	−4.0				
HSO_4^-	溶	−211.70	−179.94	30.32				
SO_4^{-2}	溶	−216.90	−177.34	4.1				
SiO_2	結(α-石英)	−205.4	−192.4	10.00	22.7	11.22	8.20	−2.70
H_2	気	0.0	0.0	31.211		6.52	0.78	0.12
H^+	溶	0.0	0.0	0.0				
H_2O	液	−68.317	−56.690	16.716	18.0	16.50	3.50	0.42
H_2O	気	−57.798	−54.635	45.106		7.17	2.56	0.08
e^-	溶	0.0	0.0	15.6				

$$= [HCO_3^-]\left\{\frac{[H^+]}{10^{-6.4}}+1+\frac{10^{-10.3}}{[H^+]}\right\}$$

$$= [CO_3^{-2}]\left\{\frac{[H^+]^2}{10^{-16.7}}+\frac{[H^+]}{10^{-10.3}}+1\right\} \qquad (3\text{-}6)$$

(3-6) から明らかなように，各溶解種と溶解全炭酸分の活量比は水素イオンの活量（普通は非常に小さいので，濃度で近似しうる），すなわち pH により決定される。これを第1図に示す。(3-6) の関係または第1図より，



第1図 25°C, 1 atm. における炭酸分の各溶解種と溶解全炭酸分の活量比の pH に対する関係

3種の溶解種のうち，pHが6.4以下の場合は$[H_2CO_3]$，6.4と10.3の間では$[HCO_3^-]$，10.3以上では$[CO_3^{2-}]$が相対的に最も大きい。H_2CO_3 が他の2者より大きい活量を有し，炭酸分の主要溶解種となるような條件領域を H_2CO_3 領域，HCO_3^- や CO_3^{2-} のそれを，それぞれ HCO_3^- 領域，CO_3^{2-} 領域と称することにすれば，H_2CO_3，領域は6.4以下，HCO_3^- 領域は6.4と10.3の間，CO_3^{2-} 領域は10.3以上の pH 領域に相当する。(2-6) から明らかなように，各領域では他の領域との境界に近くない限り，それぞれの主要溶解種の活量で全炭酸分の活量を近似することができる。境界線上では，それによつて領域を相接している2種の溶解種の活量が相等しく，したがつてその活量の2倍が全炭酸分の活量にきわめて近似する。

解離恒数が温度の函数であるので，各領域の境界 pH もまた温度により変化する。解離恒数と温度の関係は，(3-1) および (3-2) の式について，(2-14) を適用することにより，近似的に求めることができる。

3.2 硫黄分

水溶液中の溶解硫黄分の溶解種および主要溶解種の *Eh*-pH 領域については，すでに R. M. Garrels および C. R. Naeser (1958) により研究されている。それによれば，溶解硫黄分は主として H_2S，HS^- および SO_4^{2-} として存在し，非常にアルカリ性で還元環境の場合に S^{2-} が，また非常に酸性で酸化環境の場合に HSO_4^- が主要溶解種となる。これらの溶解種の間には，25 C，1気圧において，次の関係がある。

$$H_2S = H^+ + HS^- \qquad \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 10^{-7.0}$$

$$HS^- = H^+ + S^{2-} \qquad \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 10^{-14.0}$$

$$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-} \qquad \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 10^{-1.9}$$

$$H_2S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^-$$

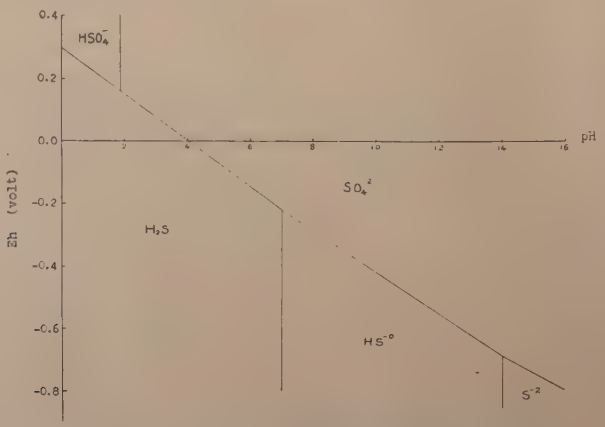
$$Eh = 0.30 + 0.059 \times \frac{1}{8}\log\frac{[SO_4^{2-}]}{[H_2S]} - 0.059 \times \frac{10}{8}\mathrm{pH}$$

$$HS^- + 4H_2O = SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^-$$

$$Eh = 0.25 + 0.059 \times \frac{1}{8}\log\frac{[SO_4^{2-}]}{[HS^-]} - 0.059 \times \frac{9}{8}\mathrm{pH}$$

$$S^{-2} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$$

$$Eh = 0.14 + 0.059 \times \frac{1}{8}\log\frac{[SO_4^{2-}]}{[S^{-2}]} - 0.059 \times \frac{8}{8}\mathrm{pH}$$



第2図 25°C, 1 atm. における溶解硫黄分の主要種の *Eh*-pH 領域
(R. M. Carrels and C. R. Naeser, 1958)

$$H_2S+4H_2O=HSO_4^-+9H^++8e^-$$

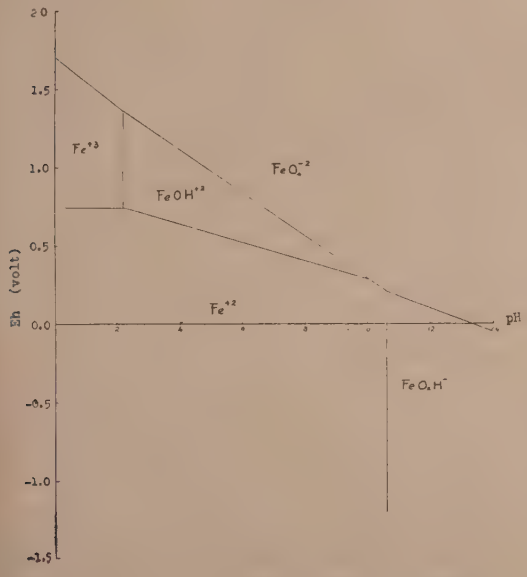
$$Eh=0.29+0.059\times\frac{1}{8}\log\frac{[HSO_4^-]}{[H_2S]}-0.059\times\frac{9}{8}pH$$

これらの諸関係のそれぞれに含まれる2つの溶解種の活量比が1になるような條件は，各溶解種が主要溶解種になる *Eh*-pH 領域の境界を表わす。これから求めた各溶解種の領域を第2図に示す[註2)]。

各溶解種と溶解全硫黄分の活量比は，炭酸分の場合と同じようにして，*Eh* と pH により決定される。

3.3 鉄 分

水溶液中の溶解鉄分の挙動は M. J. N. Pourbaix (1949) により研究されている。それによれば，鉄分は水溶液中で Fe^{2+}, Fe^{3+}, $FeOH^{2+}$, FeO_2H^- および FeO_4^{2-} として存在し，それぞれが主要溶解種となる *Eh*-pH 領域は，25°C，1気圧において第3図のとおりである。したがつて，特に酸化環境およびアルカリ性環境でない限り，鉄分は主として Fe^{2+} の形で存在する。



第3図 25°C, 1 atm. における溶解鉄分の主要種の *Eh*, pH 領域
(M. J. N. Pourbaix, 1949)

4. 水溶液と気相の関係

物質，とくに揮発性成分の水溶液には，必ずそれと平衡を保つて，あるフュガシティーをもつ気体物質が共存する。したがつてその挙動もまた，熱水性鉱物生成にとつて重要である。

4.1 気相の組成

岩漿性ガスの組成に関しては，すでに K. B. Krauskopf (1959) の一般的考察がある。こゝでは水と共存するという特定の場合における，気相中の炭素分・硫黄分および水素について考察を進めることにする。

気相の炭素分は，普通 CO_2 および少量の CO として存在すると考えられているが，最近，K. B. Krauskopf (1959) は，CH_4 (méthane) としても存在しうることを理論的に示した。事実，火山ガス中に CH_4 が検出される例は少なくない (岩崎岩次 1948 等)。

水素および水蒸気と共存する場合におけるこれらの気体炭素分の平衡関係は次の式で示される。

$$\left.\begin{aligned}&CO+H_2O=CO_2+H_2\\&CH_4+2H_2O=CO_2+4H_2\\&CH_4+H_2O=CO+3H_2\end{aligned}\right\}\quad(4\text{-}1)$$

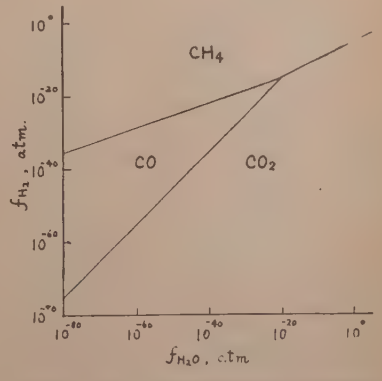
これらの反応の平衡恒数は，自由エネルギの計算から求められる。これらのそれぞれの反応に含まれる2種類の気体炭素分のフュガシティーが等しい場合の條件は，それぞれの平衡恒数と水素および水蒸気のフュガシティーの関係として与えられる。例えば CO-CO_2 平衡において，平衡恒数を K，気体物質のフュガシティーを f に分子式を添えた記号で表わせば，

$$K=\frac{f_{CO_2}\cdot f_{H_2}}{f_{CO}\cdot f_{H_2O}}$$

f_{CO} と f_{CO_2} が等しい場合は，

$$f_{H_2}/f_{H_2O}=K\quad(4\text{-}2)$$

したがつて，f_{H_2}/f_{H_2O} がこれより大きい環境の下では，f_{CO} が f_{CO_2} より大きく，逆の場合は f_{CO_2} の方が f_{CO} より大きくなる。このような関係を用いて，前章で溶解種について求めた主要溶解種の領域と同様な，主要気相種の領域を，f_{H_2} と f_{H_2O} に関して設定することができる。このようにして求めた CH_4・CO および CO_2 の主要気相種領域を第4図に示す。



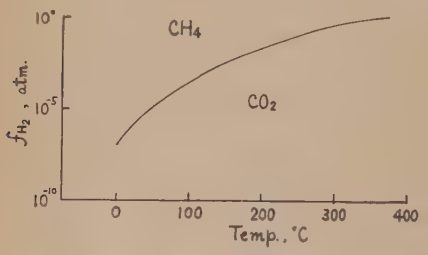
第4図 25°C における気体炭素分の主要種領域

註2) R. M. Garrels と C. R. Naeser (1958) は，これらの溶解種の領域のほかに，固体硫黄が共存する領域を示しているが，こゝでは煩雑をさけるため，溶解相についてのみ図示した。

水と共存する系においては，f_{H_2O} は常温および臨界温度における飽和水蒸気圧の間 ($10^{-1.6}$～$10^{2.1}$ 気圧) にあるので，第4図から明らかなように，この場合の主要気相種は CH_4 または CO_2 で，CO は常にごく微量しか存在しない。水と共存する系における CH_4 と CO_2 の平衡関係は，

$$CH_4+2H_2O_{liq}=CO_2+4H_2 \qquad (4\text{-}3)$$

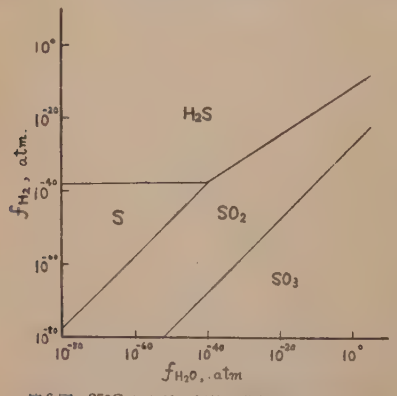
の平衡條件で与えられる。この反応の平衡恒数から，f_{CH_4} と f_{CO_2} が等しい場合の f_{H_2} を種々の温度について求めれば，第5図のようになる。各温度でこれより高



第5図 水と共存する系における気体炭素分の主要種領域

い f_{H_2} をもつ環境では CH_4 が，低い f_{H_2} をもつ環境では CO_2 が主要種となる。

気体硫黄分は H_2S, SO_2, SO_3, S 等として存在する。炭素分に関する第4図と同様にして求めた，硫黄分の主要気相種の f_{H_2}-f_{H_2O} 領域を第6図に示す。この図から

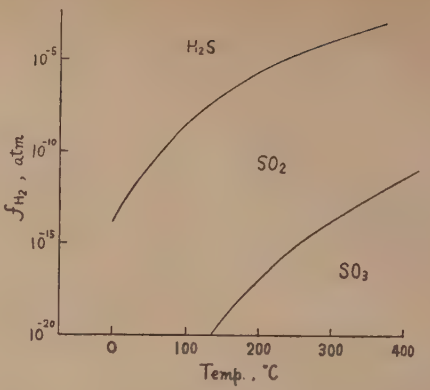


第6図 25°C における気体硫黄分の主要種領域

明らかなように，水と共存する場合の気体硫黄分は，主として H_2S の形で存在し，非常に f_{H_2} の小さい酸化性環境においてのみ SO_2 または SO_3 が優勢となる。炭素分に対する第5図と同様にして求めた，水と共存する系における気体硫黄分の温度—f_{H_2} に関する主要気相種領域を第7図に示す。

4.2 気相と溶解相の関係

水素ガスはそれと共存する水溶液中の水素イオンと，



第7図 水と共存する系における気体硫黄分の主要種領域

$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^- \qquad (4\text{-}4)$$

に従つて平衡を保つ。この反応の標準酸化電位は温度に関係せず，常に 0 volt であるので，この電極反応の平衡條件は，

$$Eh=\frac{RT}{2F}\ln\frac{[H^+]^2}{f_{H_2}} \qquad (4\text{-}5)$$

で与えられる。こゝに [H⁺] は水溶液中の水素イオンの活量，f_{H_2} は共存する気相中の水素ガスのフュガシティーを表わす。(4-4) および (4-5) の関係を用いて，H_2 を含む反応およびその平衡條件から，H_2 の代りに H^+ が関与する反応およびその平衡條件を容易に求めることができる。

炭酸ガスは水に溶解して炭酸水となるが，この場合の平衡は炭酸分の溶解種により異なる。すなわち，炭酸ガスは水溶液中の炭酸分と，次の式に従つて平衡を保つ。

$$H_2O_{liq}+CO_2=H_2CO_{3aq} \qquad (4\text{-}6)$$

$$H_2O_{liq}+CO_2=H^++HCO_3^- \qquad (4\text{-}7)$$

$$H_2O_{liq}+CO_2=2H^++CO_3^{2-} \qquad (4\text{-}8)$$

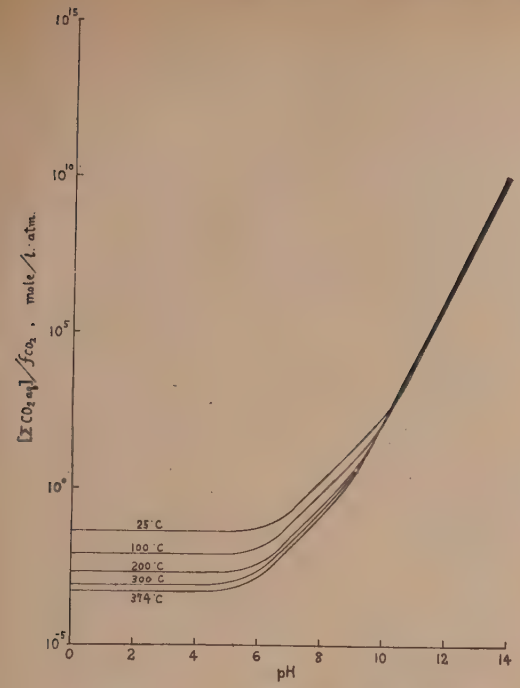
これらの反応の平衡條件は，それぞれ，

$$4.574\cdot T\log\frac{[H_2CO_3]}{f_{CO_2}}=-\Delta F_1^0 \qquad (4\text{-}9)$$

$$4.574\cdot T\log\frac{[H^+][HCO_3^-]}{f_{CO_2}}=-\Delta F_2^0 \qquad (4\text{-}10)$$

$$4.574\cdot T\log\frac{[H^+]^2[CO_3^{-2}]}{f_{CO_2}}=-\Delta F_3^0 \qquad (4\text{-}11)$$

で与えられる。こゝに f_{CO_2} は炭酸ガスのフュガシティー，ΔF_1^0・ΔF_2^0・ΔF_3^0 はそれぞれ (4-6)，(4-7)，(4-8) の反応の標準自由エネルギを表わす。これらの平衡條件のいずれか1つと (3-6) の関係を用いれば，炭酸ガスのフュガシティーと，それと平衡を保つ水溶液中の溶解炭酸分の全活量との比の pH による変化を求めることができる。それを第8図に示す。この計算は (4-9)，(4-10) および (4-11) のいずれを用いても同じ結果を与えるが，(3-6) の計算の煩雑さをさけるため，次のよ



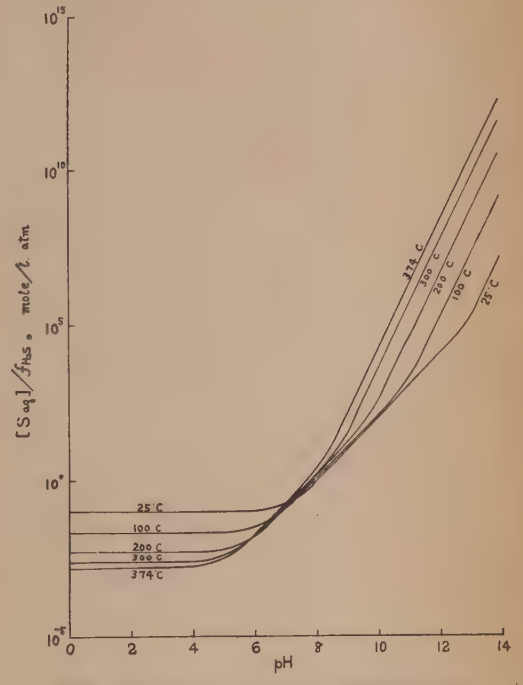
第8図　炭酸ガスのフユガシテイーと溶解全炭酸分の活量の比の pH に対する関係

うにするのが便利である。

pH 條件が H_2CO_3 領域内にあり，他の領域との境界に接近していない場合には，溶解炭酸分の全活量は，H_2CO_3 の活量で近似される。したがつて，(4-9) の〔H_2CO_3〕を〔ΣCO_{2aq}〕と書きなおすだけで，H_2CO_3 領域における〔ΣCO_{2aq}〕/f_{CO_2} を知ることができる。HCO_3^- および CO_3^{-2} についても同様で，それぞれ pH が HCO_3^- 領域および CO_3^{2-} 領域にある場合の〔ΣCO_{2aq}〕/f_{CO_2} と pH の関係が求められる。最後にこれらを総合すれば，pH の全域にわたつて，pH と〔ΣCO_{2aq}〕/f_{CO_2} の関係を知ることができる。ただし，領域の境界およびそのごく近傍では，一種類の溶解種の活量のみで，溶解炭酸分の全活量を近似することができないので，その部分についてのみ (3-6) を適用し，両領域間を連結する必要がある。

上記のような扱い方は，種々の溶解種を有する溶解物質が反応に関与する場合，ほとんど常に問題となるが，説明の煩雑をさけるため，主要溶解種の活量のみで全活量を近似しうる部分についてのみ記し，それらを連結するに必要な数値計算の記述は省略する

硫化水素ガスについては，それと平衡を保つ水溶液の *Eh*-pH 環境が HSO_4^- および SO_4^{2-} 領域にない場合，すなわち溶解硫黄分が主として H_2S_{aq}, HS^-, S^{2-} の形で存在する場合には，炭酸ガスの場合と同様にして，酸化電位に無関係に，〔ΣS_{aq}〕/f_{H_2S} と pH との関係を求めることができる。それを第9図に示す。



第9図　硫化水素ガスのフユガシテイーと溶解硫黄分の活量の比の pH に対する関係
〔S aq〕=〔H_2S〕+〔HS^-〕+〔S^{-2}〕

CH_4 と溶解炭酸分，H_2S_{gas} と HSO_4^- および SO_4^{2-} 等の関係は，下記のような電極反応で示されるので，溶解種の全活量と気体物質のフュガシティーの比は，温度・pH のほか，*Eh* にも関係する。

$$CH_4+3H_2O=H_2CO_3+8H^++8e^-$$
$$CH_4+3H_2O=HCO_3^-+9H^++8e^-$$
$$CH_4+3H_2O=CO_3^{2-}+10H^++8e^-$$
$$H_2S+4H_2O=HSO_4^-+9H^++8e^-$$
$$H_2S+4H_2O=SO_4^{2-}+10H^++8e^-$$

5. 結晶質鉄化合物と水溶液の平衡

水溶液中における結晶質鉄化合物相互の平衡條件を求めるに先立つて，まず水溶液と各結晶質鉄化合物との平衡條件を考察してみよう。例えば，Fe_2O_3 は水溶液中で，

$$2Fe^{2+}+3H_2O=Fe_2O_3+6H^++2e^- \qquad (5\text{-}1)$$

に従つて，Fe^{2+}, H^+ および e^- と平衡を保ち，その平衡條件は次式で与えられる。

$$Eh=-\frac{\Delta F^0}{2F}+\frac{RT}{2F}\ln [H^+]^6\cdot[Fe^{2+}]^{-2}$$

第2表　結晶質鉄化合物と水溶液との関係

結晶質鉄化合物	反応	$\Delta F^0_{298°K}$ (Kcal)	平衡條件 (25°C, 1 atm.)
Fe_2O_3	$2Fe^{2}(aq)+3(H_2O)=Fe_2O_3+6H^+(aq)+2e^-(aq)$	33.6	$Eh=0.73-0.059\cdot\log[Fe^{2+}]-0.059\cdot 3pH$
Fe_3O_4	$3Fe^{+2}(aq)+4(H_2O)=Fe_3O_4+8H^+(aq)+2e^-(aq)$	45.3	$Eh=0.98-0.059\cdot\frac{3}{2}[\log[Fe^{2+}]-0.059\cdot 4pH$
Fe	$Fe=Fe^{2+}(aq)+2e^-(aq)$	−20.3	$Eh=-0.44+0.059\cdot\frac{1}{2}\log[Fe^{2+}]$
$FeCO_3$	$Fe^{2+}(aq)+H_2CO_3(aq)=FeCO_3+2H^+(aq)$	8.24	$\log[Fe^{2+}]+\log[H_2CO_3]+2pH=6.04$
	$Fe^{2+}(aq)+HCO_3^-(aq)=FeCO_3+H^+(aq)$	−0.45	$\log[Fe^{2+}]+\log[HCO_3^-]+pH=-0.33$
	$Fe^{2+}(aq)+CO_3^{2-}(aq)=FeCO_3$	−14.54	$\log[Fe^{2+}]+\log[CO_3^{2-}]=-10.66$
FeS_2	$Fe^{2+}(aq)+2H_2S(aq)=FeS_2+4H^+(aq)+2e^-(aq)$	−6.46	$Eh=-0.14-0.059\cdot\frac{1}{2}\log[Fe^{2+}]-0.059\cdot\log[H_2S]-0.059\cdot 2pH$
	$Fe^{2+}(aq)+2HS^-(aq)=FeS_2+2H^+(aq)+2e^-(aq)$	−25.56	$Eh=-0.55-0.059\cdot\frac{1}{2}\log[Fe^{2+}]-0.059\cdot\log[HS^-]-0.059\cdot pH$
	$Fe^{2+}(aq)+2S^{2-}(aq)=FeS_2+2e^-(aq)$	−63.7	$Eh=-1.38-0.059\cdot\frac{1}{2}\log[Fe^{2+}]-0.059\cdot\log[S^{2-}]$
	$FeS_2+8(H_2O)=Fe^{2+}(aq)+14H^+(aq)+2HSO_4^-(aq)+14e^-(aq)$	113.18	$Eh=0.35+0.059\cdot\frac{1}{14}\log[Fe^{2+}]+0.059\cdot\frac{1}{7}\log[HSO_4^-]-0.059\cdot pH$
	$FeS_2+8(H_2O)=Fe^{2+}(aq)+16H^+(aq)+2SO_4^{2-}(aq)+14e^-(aq)$	118.38	$Eh=0.37+0.059\cdot\frac{1}{14}\log[Fe^{2+}]+0.059\cdot\frac{1}{7}\log[SO_4^{2-}]-0.059\cdot\frac{8}{7}pH$
FeS	$Fe^{2+}(aq)+H_2S(aq)=FeS+2H^+(aq)$	3.52	$\log[Fe^{2+}]+\log[H_2S]+2pH=2.58$
	$Fe^{2+}(aq)+HS^-(aq)=FeS+H^+(aq)$	−6.03	$\log[Fe^{2+}]+\log[HS^-]+pH=-4.42$
	$Fe^{2+}(aq)+S^{2-}(aq)=FeS$	−25.1	$\log[Fe^{2+}]+\log[S^{-2}]=-18.41$
	$FeS+4(H_2O)=Fe^{2+}(aq)+7H^+(aq)+HSO_4^-(aq)+8e^-(aq)$	49.84	$Eh=0.27+0.059\cdot\frac{1}{8}\log[Fe^{2+}]+0.059\cdot\frac{1}{8}\log[HSO_4^-]-0.059\cdot\frac{7}{8}pH$
	$FeS+4(H_2O)=Fe^{2+}(aq)+8H^+(aq)+SO_4^{2-}(aq)+8e^-(aq)$	52.44	$Eh=0.28+0.059\cdot\frac{1}{8}\log[Fe^{2+}]+0.059\cdot\frac{1}{8}\log[SO_4^{2-}]-0.059\cdot pH$
$FeSiO_3$-SiO_2	$SiO_2+(H_2O)+Fe^{2+}(aq)=FeSiO_3+2H^+(aq)$	12	$\log[Fe^{2+}]+2pH=8.8$

（ ）は液体，(aq) は水溶液，括弧のないものは固体を示す。

すなわち，ある温度，$[H^+]$，$[Fe^{2+}]$ の下で，上式で示される *Eh* より高い酸化電位を与えるような環境では，右辺の Fe_2O_3 の側が安定であるが，それより低い場合は左辺が安定となり，Fe_2O_3 は溶解して $[Fe^{2+}]$ が増加する。

硫化物と溶液との平衡には，水溶液中の溶解硫黄分が重要な役割を演ずる。すでに述べたように，溶解硫黄分が反応に関与する場合は，平衡條件を H_2S, HS^-, S^{2-}, HSO_4^- および SO_4^{2-} の各領域ごとに分けて考察するのが便利である。例えば FeS_2 については，

H_2S 領域：$Fe^{2+}+2H_2S=FeS_2+4H^++2e^-$, $[\Sigma S_{aq}]\fallingdotseq[H_2S]$

HS^- 領域：$Fe^{2+}+2HS^-=FeS_2+2H^++2e^-$, $[\Sigma S_{aq}]\fallingdotseq[HS^-]$

S^{2-} 領域：$Fe^{2+}+S^{2-}=FeS_2+2e^-$, $[\Sigma S_{aq}]\fallingdotseq[S^{2-}]$

HSO_4^- 領域：$FeS_2+8H_2O=Fe^{2+}+14H^++2HSO_4^-+14e^-$, $[\Sigma S_{aq}]\fallingdotseq[HSO_4^-]$

SO_4^{2-} 領域：$FeS_2+8H_2O=Fe^{2+}+16H^++2SO_4^{2-}+14e^-$, $[\Sigma S_{aq}]\fallingdotseq[SO_4^{2-}]$

これらのそれぞれの平衡條件を総合して，*Eh*-pH 全域にわたる FeS_2 と水溶液との平衡條件を，*Eh*，pH，$[Fe^{2+}]$，$[\Sigma S_{aq}]$（溶解硫黄分の全活量），および温度について求めることができる。

同様に FeS と水溶液との平衡條件は

H_2S 領域：$FeS+2H^+=Fe^{2+}+H_2S$, $[\Sigma S_{aq}]\fallingdotseq[H_2S]$

HS^- 領域：$FeS+H^+=Fe^{2+}+HS^-$, $[\Sigma S_{aq}]\fallingdotseq[HS^-]$

S^{2-} 領域：$FeS=Fe^{2+}+S^{2-}$, $[\Sigma S_{aq}]\fallingdotseq[S^{2-}]$

HSO_4^- 領域：$FeS+4H_2O=Fe^{2+}+HSO_4^-+7H^++8e^-$, $[\Sigma S_{aq}]\fallingdotseq[HSO_4^-]$

SO_4^{2-} 領域：$FeS+4H_2O=Fe^{2+}+SO_4^{2-}+8H^++8e^-$, $[\Sigma S_{aq}]\fallingdotseq[SO_4^{2-}]$

から求められる。ただしこの場合は，HSO_4^- および SO_4^{2-} 領域以外では，e^- が関与していないので，平衡條件は *Eh* に無関係である。

$FeCO_3$ と水溶液の平衡條件もまた，*Eh* に無関係に，pH，$[Fe^{2+}]$，$[\Sigma CO_{2aq}]$ および温度の関係として求めることができる。

$FeSiO_3$ と水溶液の平衡條件は，水溶液中での溶解珪酸分の挙動がきわめて複雑で，まだ充分には明らかでないので，炭酸分や硫黄分と同等の精度で考察を進めることはできない。

無水珪酸の溶解度は，R. K. Iler (1955) や G. Okamoto (1957) らにより，種々の pH において求められている。無水珪酸と共存する水溶液の溶解珪酸分の活量は，各 pH での溶解度で決定される。この場合，$FeSiO_3$ が存在する時の平衡條件は，

$$FeSiO_3+2H^+=SiO_2+Fe^{2+}+H_2O$$

によつて与えられ，溶解珪酸分の活量には無関係に求めることができる。

以上のようにして求めた結晶質鉄化合物と水溶液との相互関係を示す反応式と，それらの 25°C における平衡條件を総括して，第 2 表に示す。

6. 水溶液中における結晶質鉄化合物相互の平衡および安定関係

一般に，水溶液中における 2 種あるいはそれ以上の物質相互の平衡條件は，前章で述べたような，それぞれの物質と水溶液との平衡條件を連立させることにより得られる。

水溶液中における結晶質鉄化合物相互の安定関係の一部は，すでに M. J. N. Pourbaix (1949), N. K. Huber and R. M. Garrels (1953), K. B. Krauskopf (1957), N. K. Huber (1958), R. M. Garrels (1960) らにより研究されている。M. J. N. Pourbaix は 25°C, 1 気圧の下で，鉄および種々の酸化鉄・水酸化鉄相互の *Eh*-pH 安定領域を理論的に設定した。同様に，N. K. Huber, R. M. Garrels, K. B. Krauskopf らの研究者もまた，化学沈殿性鉱床の生成環境の研究のため，普通の海水およびある種の河水と同等な炭酸分・硫黄分濃度を有する水溶液中における Fe_2O_3・Fe_3O_4・$FeCO_3$・FeS_2 および FeS の，25°C, 1 気圧での *Eh*-pH 安定領域を求めている。

このような諸物質の水溶液中での安定領域は，どの場合も，2 つの物質間の平衡條件を計算し，その條件からはずれた場合に，いずれがより安定であるかを判定することにより求められる。この種の考察は，熱水性鉱物生成の環境・條件に関する研究にも非常に有効である。ただし，熱水作用に関しては，もちろん 25°C, 1 気圧より高い温度・圧力の下で，種々の組成（溶質の活量または濃度）を有する水溶液中での安定関係が問題となる。

すでに述べたように，水溶液中での反応の平衡條件の圧力変化は，一般に非常に小さく，1,000 気圧程度までは無視しても大きな誤りをおかす危険は少ないが，温度による変化の方は無視することができない。しかし，種種の物質の安定領域相互の相対的関係は，"定性的" には温度によつて変化しない場合が多いので，まず 25°C における諸物質間の安定領域を，水溶液の組成を一般化した場合について求め，その結果とくに重要と考えられ

る反応の平衡條件について，その温度変化を考察することにする。

6.1 鉄および酸化鉄相互の安定関係

Fe_2O_3 または Fe_3O_4 と水溶液との間には，前章で述べたように，次の平衡関係がある。

$$Fe_2O_3 : 2Fe^{2+}+3H_2O=Fe_2O_3+6H^++2e^- \quad (6\text{-}1)$$

25°C で $$Eh=0.73-0.059\log[Fe^{2+}]-0.059\times 3pH \quad (6\text{-}2)$$

$$Fe_3O_4 : 3Fe^{2+}+4H_2O=Fe_3O_4+8H^++2e^- \quad (6\text{-}3)$$

25°C で $$Eh=0.98-0.059\times\frac{3}{2}\log[Fe^{2+}]-0.059\times 4pH \quad (6\text{-}4)$$

これらの反応および平衡條件から，Fe^{2+} および $[Fe^{2+}]$ の項を消去すると，

$$2Fe_3O_4+H_2O=3Fe_2O_3+2H^++2e^- \quad (6\text{-}5)$$

25°C で $$Eh=0.22-0.059\cdot pH \quad (6\text{-}6)$$

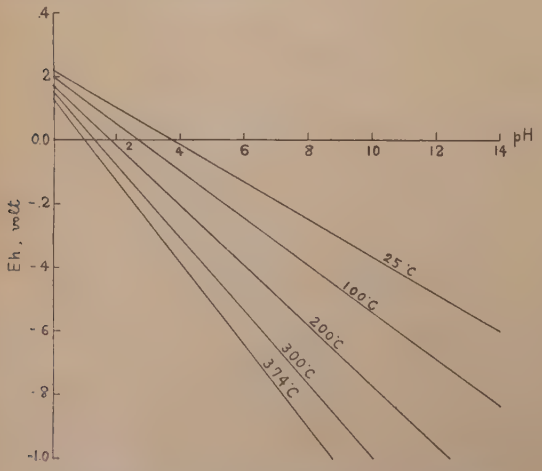
これが水溶液中での Fe_2O_3 および Fe_3O_4 の平衡 *Eh*-pH 條件である。

FeO および $Fe(OH)_2$ は熱水性温度領域で熱力学的に不安定で，Fe_3O_4 より還元状態の安定相は Fe である。Fe と Fe_3O_4 との平衡 *Eh*-pH 條件は前と同様にして，

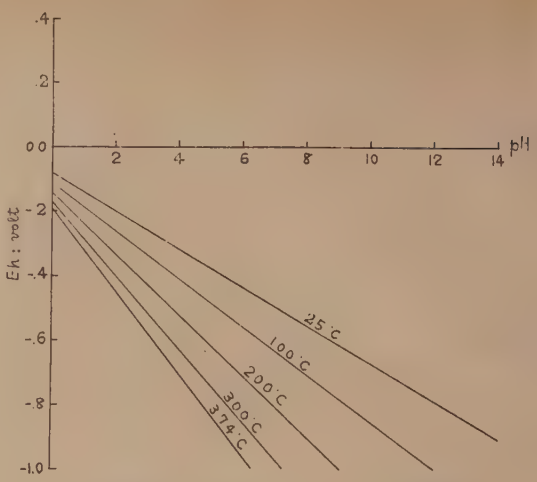
$$3Fe+4H_2O=Fe_3O_4+8H^++8e^- \quad (6\text{-}7)$$

25°C で $$Eh=-0.08-0.059\cdot pH \quad (6\text{-}8)$$

(6-5) および (6-7) の反応の高温における平衡 *Eh*-pH 條件は，**2.3** で述べたようにして求められる。その結果を第10および11図に示す。各温度において，Fe_2O_3-Fe_3O_4 および Fe_3O_4-Fe の *Eh*-pH 平衡條件に挟まれた *Eh*-pH 領域では，Fe_3O_4 が Fe_2O_3 および Fe に対して安定で，この部分が Fe_3O_4 の *Eh*-pH 安定領域である。それより高酸化電位部は Fe_2O_3 の安定領域，低酸化電位部は Fe の安定領域である。



第10図 水溶液中における Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の *Eh*-pH 平衡條件

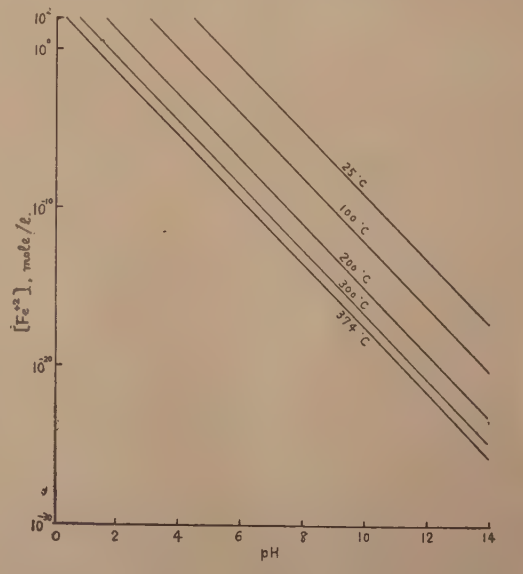


第11図 水溶液中における Fe_3O_4 と Fe の *Eh*-pH 平衡條件

Fe_2O_3 と Fe_3O_4 とが水溶液中で平衡を保つ場合の水溶液の $[Fe^{2+}]$ は，(6-1) および (6-3) から e^- 消去して，

$$Fe^{2+}+Fe_2O_3+H_2O=Fe_3O_4+2H^+$$

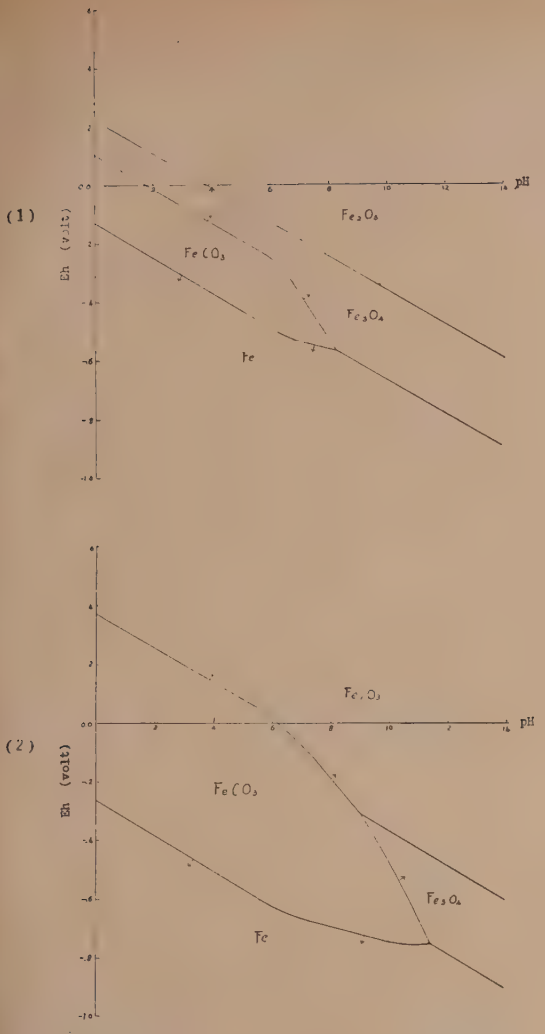
の反応の平衡恒数から，種々の温度において，pH の函数として求められる。これを第12図に示す。



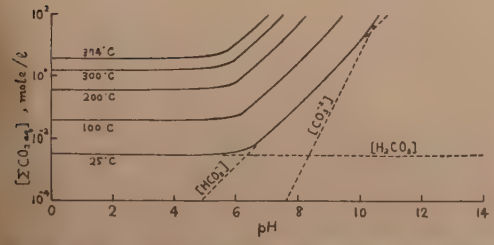
第12図 Fe_2O_3 および Fe_3O_4 と平衡を保つ水溶液中の Fe^{2+} の活量と温度および pH の関係

6.2 溶解炭酸分の影響

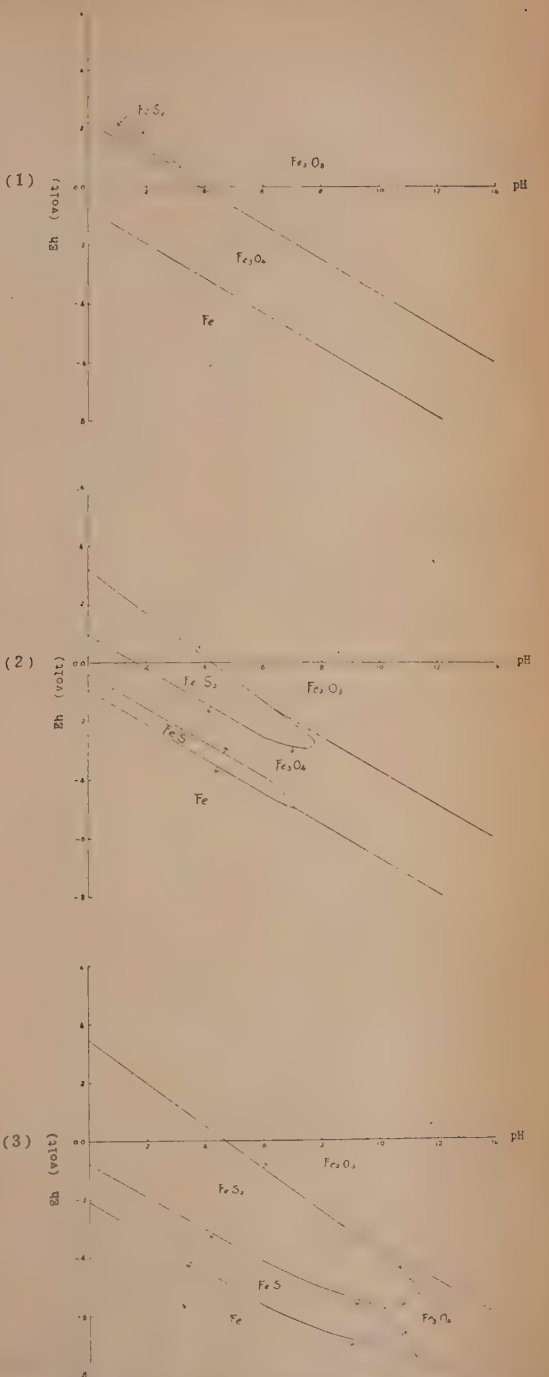
水溶液中に炭酸分が含まれ，$FeCO_3$ が生成される場合の，諸物質の *Eh*-pH 安定領域もまた，前と同様に求めることができる。すなわち $FeCO_3$-Fe_2O_3，$FeCO_3$-Fe_3O_4 および $FeCO_3$-Fe のそれぞれについて，各固体物質と水



第13図　25°C における Fe_2O_3, Fe_3O_4, Fe および $FeCO_3$ の *Eh*-pH 安定領域
(矢印は〔ΣCO_2 aq〕の増加に伴う境界線の移動方向を示す。)
(1) 〔ΣCO_2 aq〕$=10^{-4.0}$ mole/*l*
(2) 〔ΣCO_2 aq〕$=10^{0}$ mole/*l*



第14図　Fe_2O_3, Fe_3O_4, $FeCO_3$ と平衡を保つ水溶液中の溶解全炭酸分の活量と温度，pH の関係
(点線は 25°C における溶解炭酸分の各溶解種の活量と pH との関係を示す。)



第15図　25°C における Fe_2O_3, Fe_3O_4, Fe, FeS_2 および FeS の *Eh*-pH 安定領域
(矢印は〔ΣS aq〕の増加に伴う境界線の移動方向を示す。)
(1) 〔ΣS aq〕$=10^{-10.7}$ mole/*l*
(2) 〔ΣS aq〕$=10^{-9.0}$ mole/*l*
(3) 〔ΣS aq〕$=10^{-5.0}$ mole/*l*

溶液との平衡條件から，溶解炭酸分の各主要種領域ごとに〔Fe^{2+}〕を消去することにより，Fe_2O_3, Fe_3O_4, Fe および $FeCO_3$ の *Eh*-pH 安定領域を，種々の温度および〔ΣCO_{2aq}〕について設定することができる。25°C におけるそれを第13図に示す。各物質の安定領域の〔ΣCO_{2aq}〕による変化を考察することにより，次の諸点が明らかになる。

(i) 〔ΣCO_{2aq}〕がある限度 (25°C で $10^{-6.0}$mole/*l*) 以下の時は，pH が 0 から 14 の範囲内で，$FeCO_3$ の安定領域は存在しない。

(ii) 〔ΣCO_{2aq}〕がある限度 (25°C で $10^{-2.5}$mole/*l*) 以下では，$FeCO_3$ と Fe_2O_3 の安定領域は相接せず，両者が安定に共存することはない。

Fe_2O_3, Fe_3O_4 および $FeCO_3$ が水溶液中で平衡を保つ場合の水溶液の〔ΣCO_{2aq}〕は，これらの3物質のそれぞれと水溶液との平衡條件から，*Eh* と〔Fe^{2+}〕を消去することにより，温度と pH の函数として求められる。これは次の反応の平衡條件に相当する。

H_2CO_3 領域：$FeCO_3+Fe_2O_3+H_2O=Fe_3O_4+H_2CO_{3aq}$

HCO_3^- 領域：$FeCO_3+Fe_2O_3+H_2O=Fe_3O_4+H^++HCO_3^-$

CO_3^{2-} 領域：$FeCO_3+Fe_2O_3+H_2O=Fe_3O_4+2H^++CO_3^{2-}$

H_2O は液体（水）を表わす。種々の温度における〔ΣCO_{2aq}〕と pH の関係を第14図に示す。この〔ΣCO_{2aq}〕は，各温度において，pH の減少に伴つて減少し，H_2CO_3 領域において最小値に達する。これが (ii) で述べた〔ΣCO_{2aq}〕の下限である。

6.3 溶解硫黄分の影響

同様にして，Fe_2O_3, Fe_3O_4, Fe, FeS_2, FeS の *Eh*-pH 安定領域を，種々の〔ΣS_{aq}〕について求めることができる。25 C におけるそれを第15図に示す。諸物質の安定領域と〔ΣS_{aq}〕の関係から，

(i) 〔ΣS_{aq}〕がある限度 (25°C で $10^{-11.2}$mole/*l*) 以下では，pH が 0 から 14 までの範囲内で，FeS_2 の安定領域は存在しない。

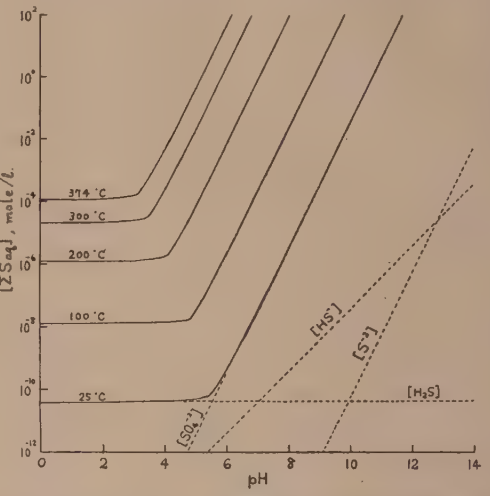
(ii) 〔ΣS_{aq}〕がある限度 (25°C で $10^{-9.4}$mole/*l*) 以下では，pH が 0 から 14 までの範囲内で，FeS の安定領域は存在しない。

(iii) 〔ΣS_{aq}〕がある限度 (25°C で $10^{-10.5}$mole/*l*) 以下では，Fe_3O_4 と FeS_2 の安定領域は相接せず，両者が安定に共存することはない。

(iv) 〔ΣS_{aq}〕がある限度 (25°C で $10^{-8.2}$mole/*l*) 以下では，FeS_2 と FeS の安定領域は相接せず，両者が安定に共存することはない。

(v) Fe_2O_3 と FeS はいかなる〔ΣS_{aq}〕の下でも，平衡を保つて安定に共存することはない。

炭酸分の場合と同様に，Fe_2O_3, Fe_3O_4 および FeS_2 が平衡を保つ場合の水溶液の〔ΣS_{aq}〕は，これらのそれぞれと水溶液との平衡條件から，温度および pH の函数として求められる（第16図）。この場合，Fe_2O_3 と Fe_3O_4



第16図 Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeS_2 と平衡を保つ水溶液中の溶解全硫黄分の活量と温度 pH の関係
(点線は 25°C における溶解硫黄分の各溶解種の活量と pH との関係を示す。)

の平衡 *Eh*-pH 條件が第2および10図から明らかなように，酸性では H_2S 領域，中性およびアルカリ性では SO_4^{2-} 領域にあるので，FeS_2 と水溶液の平衡條件は，H_2S および SO_4^{2-} 領域のものを用いる必要がある。第16図の〔ΣS_{aq}〕は pH の減少に伴つて減少し，H_2S 領域で最小値に達する。これが (iii) で述べた〔ΣS_{aq}〕の下限である。

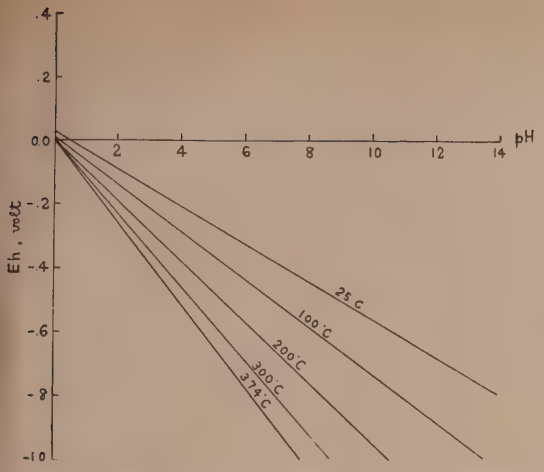
Fe_3O_4, FeS_2 および FeS の平衡 *Eh*-pH 條件もまた，それぞれと水溶液との平衡條件から得られるが，この場合は，

$$6FeS+4H_2O=3FeS_2+Fe_3O_4+8H^++8e^-$$

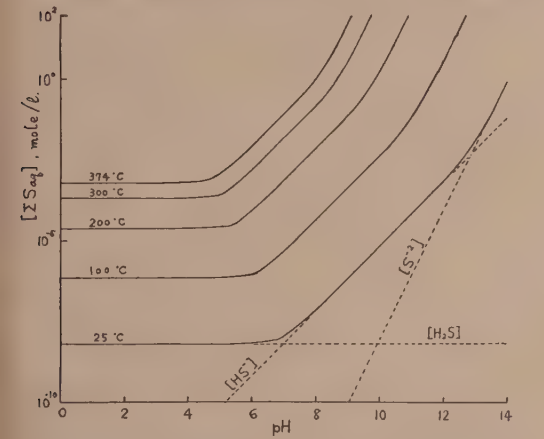
の反応に基づくため，平衡 *Eh*-pH 條件は〔ΣS_{aq}〕に無関係に求められる。これを第17図に示す。

Fe_3O_4, FeS_2 および FeS が平衡を保つ時の水溶液の〔ΣS_{aq}〕や〔Fe^{2+}〕もまた，温度および pH の函数として求められる。これらを第18および19図に示す。第18図の〔ΣS_{aq}〕は pH の減少に伴つて減少し，H_2S 領域での最小値に達する。これが (iv) で述べた〔ΣS_{aq}〕の下限である。

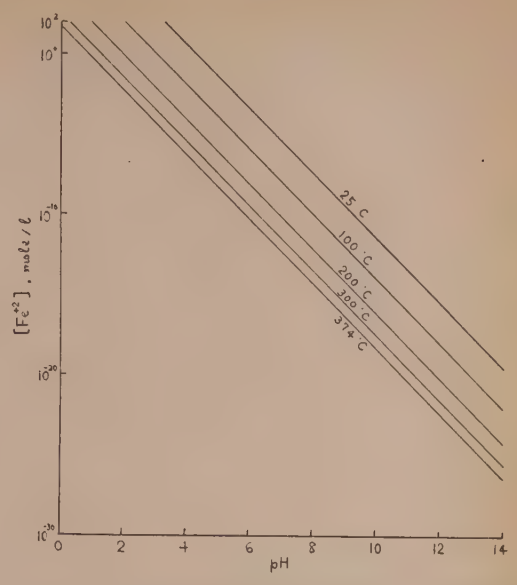
Fe_3O_4, FeS_2, FeS および $FeCO_3$ が平衡を保つ時の水溶液の〔ΣCO_{2aq}〕もまた同様に，温度および pH の



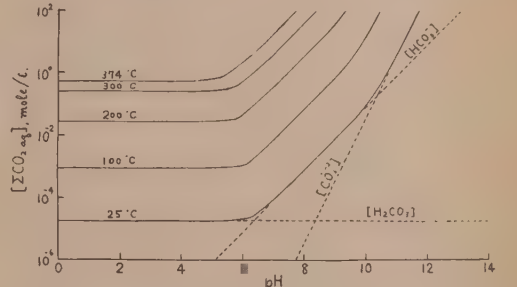
第17図 水溶液中における Fe_3O_4, FeS_2, FeS の Eh-pH 平衡條件



第18図 Fe_3O_4, FeS_2, FeS と平衡を保つ水溶液中の溶解全硫黄分の活量と温度, pH の関係
(点線は 25°C における溶解硫黄分の各溶解種の活量と pH との関係を示す。)



第19図 Fe_3O_4, FeS_2, FeS と平衡を保つ水溶液中の Fe^{+2} の活量と温度, pH の関係



第20図 Fe_3O_4, FeS_2, FeS, $FeCO_3$ と平衡を保つ水溶液中の溶解全炭酸分の活量と温度, pH の関係
(点線は 25°C における溶解炭酸分の各溶解種の活量と pH の関係を示す。)

函数として求められる。これを第20図に示す。

6.4 珪酸分の影響

Fe_2O_3, Fe_3O_4, $FeSiO_3$ および SiO_2 が平衡を保つための條件は, Fe_2O_3, Fe_3O_4 および $FeSiO_3$-SiO_2 のそれぞれと, 水溶液との平衡條件から求められる。それは,

$$Fe_2O_3+FeSiO_3=Fe_3O_4+SiO_2$$

の反応の平衡條件に相当するが, これには固体物質のみが関与しているため, 平衡條件は温度にのみ関係し, 反応の自由エネルギが 0 になる温度でのみ平衡が保たれる。しかし, $FeSiO_3$ の熱力学的データがあまり正確でなく, また恒圧分子熱と温度との関係が未知であるため, 上記の反応の平衡温度を正確に算出することができない。たゞし, 25°C における反応の自由エネルギが非常に 0 に近い値をもつところから, この反応は 25°C 付近の低温度で平衡を保つことが推定される。

同様に, Fe_3O_4, FeS_2, FeS, $FeSiO_3$, および SiO_2 が平衡を保つ條件は,

$$FeS_2+4FeSiO_3=Fe_3O_4+2FeS+4SiO_2$$

の平衡條件で与えられ, 温度にのみ関係する。この反応の自由エネルギと温度との関係もまた定量的には明らかでないが, 25°C での反応の自由エネルギがかなり大きいこと, および (2-14) の関係から, この反応は水の臨界温度以上の高温度でのみ平衡を保ち, 熱水性温度領域では左辺が安定で, SiO_2 が Fe_3O_4, FeS_2, FeS および $FeSiO_3$ と平衡を保つて共存することはできないと推定される。

6.5 気相の影響

これまでに述べてきた結晶質物質と水溶液との反応およびその平衡條件と，第4章で述べた気相—溶解相の関係から，水溶液中で結晶質物質が平衡を保つて存在する時に，それらの系と，共存気相との間の平衡條件を求めることができる。例えば，Fe_2O_3，Fe_3O_4，FeS_2 と水溶液中の HS^- イオンとの間の関係

$$2Fe_2O_3+2H^++2HS^-=FeS_2+Fe_3O_4+2H_2O_{liq}$$

と，水溶液中の HS^- イオンと気相の H_2S ガスとの関係

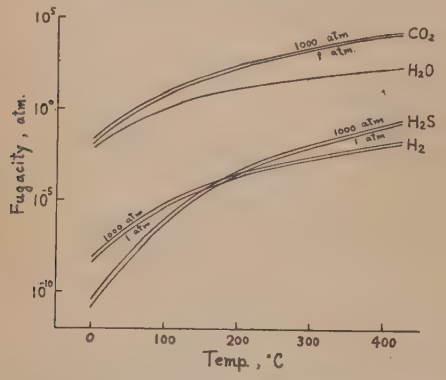
$$2H_2S_{gas}=2H^++2HS^-$$

から，水溶液中の Fe_2O_3，Fe_3O_4，FeS_2 と平衡を保つ気相中の H_2S のフュガシティーは，上記の両式を加えた

$$2Fe_2O_3+2H_2S_{gas}=FeS_2+Fe_3O_4+2H_2O_{liq}$$

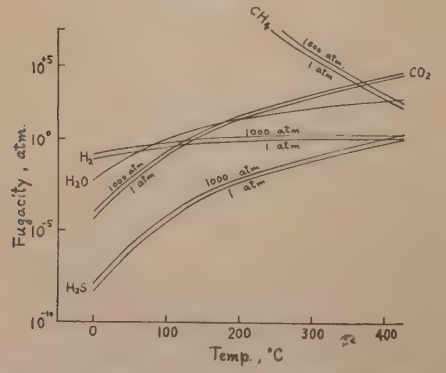
の反応の平衡恒数から求めることができる註3)。

水溶液中で Fe_2O_3，Fe_3O_4，FeS_2，$FeCO_3$ が平衡を保つ時に，共存する気相中の H_2，H_2S，CO_2 が示すフュガシティーと温度との関係を第21図に示す。この図には水蒸気の蒸気圧と温度との関係も併記した。これらの温度—フュガシティー（圧力）曲線は，固体および液体物質にかゝる圧力が1気圧と1,000気圧の場合について示してあるが，この程度の圧力変化ではほとんど影響がない。H_2 ガスの温度—フュガシティー曲線および第5，7図の関係から，この系においては，気体炭素分は CO_2，気体硫黄分は H_2S が主要種で，CH_4 や SO_2，SO_3 はきわめて少ない。第21図に示した4種の気体物質のうち，CO_2 のフュガシティーが最も大きく，水蒸気のそれがこれに次ぐ。CO_2 のフュガシティーは高温度において著しく大きくなり，例えば 300°C では 2,000 気圧を超える。



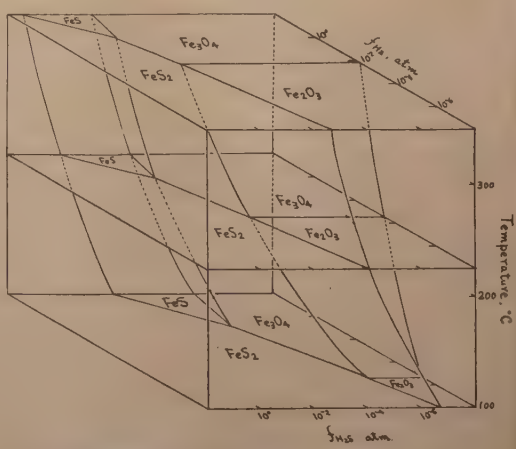
第21図 Fe_2O_3，Fe_3O_4，FeS_2，$FeCO_3$ 水溶液系における共存ガスのフュガシティーと温度の関係

同様に，Fe_3O_4，FeS_2，FeS，$FeCO_3$ が水溶液中で平衡を保つ時に，共存する気相中の H_2，CH_4，CO_2，H_2S および H_2O が示すフュガシティーと温度との関係を第22図に示す。H_2 ガスの温度—フュガシティー曲線と第5図の関係から，主要気体炭素分に主として CH_4 で，水の臨界温度付近の高温度においてのみ，CO_2 が優勢となる。一方，第7図から，気体硫黄分は常に H_2S が主要種である。第22図に示した5種の気体物質のうち，約 3.5×100°C 以下では CH_4，それ以上の温度では CO_2 のフュガシティーが最も大きい。CH_4 と CO_2 のフュガシティーの和は，3.5×100°C 付近で最小値の約 2,000 気圧に達し，この温度以外では常にそれより大きい。とくに 3.5×100°C 以下では，CH_4 のフュガシティーは極端に大きくなり，例えば 3×100°C においてすら，約 30,000 気圧の CH_4 が平衡のために必要となる。したがつて，この系の平衡は，事実上，3.2×100～3.74×100°C でのみ達せられると考えざるを得ない。



第22図 Fe_3O_4，FeS_2，FeS，$FeCO_3$ 水溶液系における共存ガスのフュガシティーと温度の関係

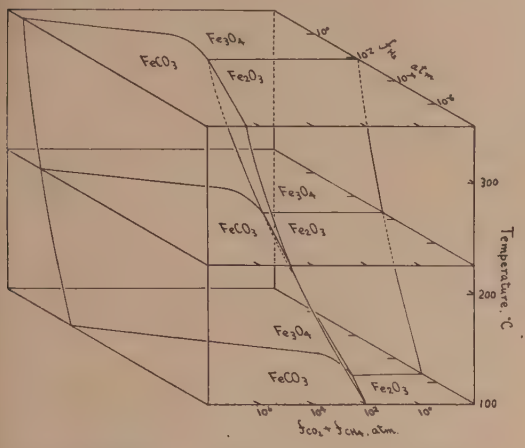
温度，H_2 のフュガシティーおよび H_2S のフュガシテ



第23図 熱水性環境における温度 fH_2，fH_2S に関する Fe_2O_3，Fe_3O_4，FeS_2，FeS の安定領域

註3) たゞし，反応の自由エネルギーの計算は，**2.3** で述べたように，この順とは逆に行なう。

ィーに関する，Fe_2O_3，Fe_3O_4，FeS_2 および FeS の安定領域を第23図に示す。また，温度，H_2 のフュガシティーおよび全気体炭素分のフュガシティー（$f_{CH_4}+f_{CO_2}$）に関する，Fe_2O_3，Fe_3O_4 および $FeCO_3$ の安定領域を第24図に示す



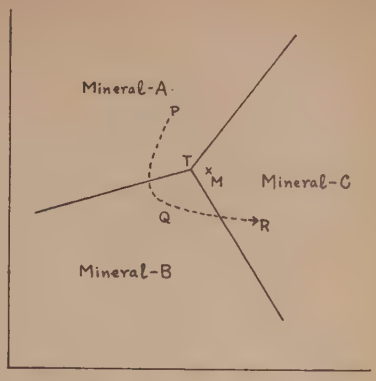
第24図　熱水性環境における温度 fH_2，fCO_2+fCH_4 に関する Fe_2O_3，Fe_3O_4，$FeCO_3$ の安定領域

7.　鉱物の共生関係への適用

7.1　共生関係と平衡條件

一般に，一連の鉱化作用の過程は，生成産物である鉱物の組み合わせとその産状を基にして，幾つかの時期(stage) に細分することができる。ある時期に生成された鉱物は，同時期の他の鉱物に対して，他の時期の鉱物に対するよりも，時間的・空間的にはもちろん，生成過程・生成環境の点でも，より密接な関係をもつているのは当然である。たゞし，いかに密接な関係をもつているとはいつても，ある時期の鉱物の共生集合体において，それを構成する各鉱物が，すべて互いに平衡を保ちながら，全く同時に生成したものとは考え難い。このような共生集合体は，その時期内に起こつた物理および化学的な環境変化に応じて，平衡條件からの偏倚を補う過程で形成されると考える方が妥当のようである。

しかし，時期の時間範囲が短かく，鉱物間の共生関係が非常に密接であれば，その時期内で起こつた條件変化は小さいものと見込まれ，かつ時期内での環境の平均値は，共生している鉱物の全種またはその主要部が平衡を保つて共存する條件で近似されるであろう。例えば第25図のような鉱物A・B・Cの平衡図において，実際の生成環境がP-Q-Rに沿つて変化したとしよう。出発点Pは鉱物Aの安定領域にあるので，もちろん始めのうちはAが生成される。次いで環境が鉱物Bの安定領域に入ると，Aは不安定になつてBへの変化が起こるはずである。しかし，環境変化の速度が，AからBへの反応速度より大きい時は，AからBへの変化は必ずしも完全には行なわれず，Aは不安定相としてBとともに残留することができる。さらに環境が鉱物Cの安定領域に入つて，Cが安定に生成され始めても，AおよびBが不安定ながら残つていて，最終的にはA・BおよびCからなる共生集合体が形成される。鉱物間の化学変化や，鉱物の溶解は，一般に反応速度が遅い場合が多く，とくに低温・低圧の場合は著しいので，このような考察が可能である。しかし，溶液からの固体鉱物の沈殿は，一般に環境変化に比較的鋭敏で，溶液の大きな過飽和度を必要とせず，したがつて，事実上平衡を保ちながら行なわれるものと考えられる。この場合は，P-Q-Rに沿つて環境が変化すると，まずAが沈殿し，次いでほとんどAが変化することなくBが沈殿し始め，最後にA・BがほとんどそのまゝでCが沈殿するようになる。このように，環境変化に伴つて遂次的沈殿が行なわれて，共生集合体が形成される。いずれにしても，一つの時期内で，鉱物A・BおよびCが繰り返し生成されて，密接な共生関係が生ずるためには，環境変化（PQR）は，鉱物A・BおよびCの三重点Tの付近で行なわれ，環境條件の平均値MはTの近傍にあることが推察される。



第25図　鉱物の模式平衡図

以上のように，共生集合体の生成環境は，一般的にいつて時間とともに変化するので，時間を考慮することなく環境を云々することは，あまり意味がなく，ある時間範囲（時期）内での平均値が実質的な意味をもつ。そしてこの場合，熱力学的に求めた鉱物間の平衡條件が，それを近似的に示すことになる。

熱水性鉱物の生成環境には，おのづから限度がある。例えば，熱水性の環境は溶液相の共存が重要な意義を有するため，温度は常温以上で，水の臨界温度（374°C）までの範囲内にある。また，東北日本内帯の熱水性鉱床

は，生成時において地表から数kmの深さの範囲内にあり，したがつて気相の分圧は10^3気圧前後以下にあるものと考えられる。

7.2 膠状沈殿

いままでに取り扱つた水溶液は真溶液であつて，コロイド溶液の場合は別の考慮が必要である。多くの研究者が指摘しているように，天然に膠状沈殿が起こる可能性はかなり大きい。日本の熱水性鉱石にも，膠状沈殿を暗示するコロホルム組織を示す場合が少なくない。膠状沈殿物は老化により結晶質となるが，老化の過程は共生集合体生成の全過程に比較して，短時間の間に起こつた可能性が強く，また熱力学的にいつて，膠質の場合と結晶質の場合の生成自由エネルギの差は，一般に，あまり大きくないので，膠状沈殿の生成環境も真溶液から結晶質物質が沈殿する時の環境も，一般に，大差はないものと考えられる。

7.3 共生集合体の生成環境

これまでに述べてきたような，熱水性環境における鉱物生成の熱力学の基礎の上に立つて，実際にみられる熱水性鉱物共生集合体の2，3の例について，その生成環境を考察してみよう。

磁鉄鉱・黄鉄鉱・磁硫鉄鉱・菱鉄鉱・緑泥石共生集合体

産状： 秋田県立又および明又鉱山には，磁鉄鉱・菱鉄鉱を主とし，黄鉄鉱・磁硫鉄鉱・緑泥石を伴う黒色，緻密な鉱石を産出する。この種の鉱石は黄銅鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱・黄鉄鉱・磁硫鉄鉱を主とする卑金属の硫化鉱石と密接に相伴い，鉱石の主要部を構成している。硫化鉱石中の黄銅鉱は，閃亜鉛鉱の星状溶離体やキューバ鉱・バレリー鉱の薬片状溶離体を含み，非常に高温度の生成物と考えられている（竹内常彦・萱木浅彦1957-a，竹内常彦・萱木浅彦1957-b，竹内常彦・島敞史・萱木浅彦1960)。

この共生集合体を構成する黄鉄鉱や緑泥石には明瞭な膠状組織をもつものがあり，したがつて，高温生成とはいつても，熱水性温度領域内で生成されたものと考えられる。また，非常に緻密であるので，著しく高圧の環境で形成されたことが推測される場合もある（竹内常彦・島敞史・萱木浅彦 1960)。

この共生集合体には，赤鉄鉱と石英が全く含まれていないのも，1つの特徴である。

生成温度： $Fe_3O_4 \cdot FeS_2 \cdot FeS$ および $FeCO_3$ の平衡條件の1つとして，共存する気相中の全炭素分のフュガシティー（$f_{CO_2}+f_{CH_4}$）と温度の関係（第22図）からこの平衡は事実上 3.5×100°C 付近（3.2×100～3.74×100°C）でのみ達しられることは，前にも述べたとおりである。したがつて，この共生集合体の生成温度の平均値は，3.5×100°C 付近にあると考えられる。このような温度は熱水性領域の中では非常に高い部類に属し，いわゆる“高熱水性”の温度領域に入るが，このことは鉱石の組織から推定されたことと良く一致する。

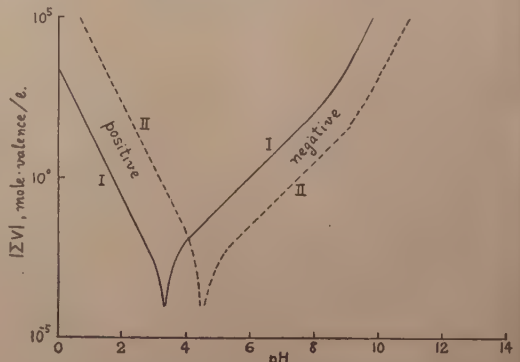
3.5×100°C 付近以外の温度では，極端に高い気体炭素分のフュガシティーを必要とするが，最低圧力を与える3.5×100°C付近においてすら，それは$10^{3.0}$気圧を超える。このような高圧力は鉱石の緻密さから想像されるところと良く一致する。

共存気相： 磁鉄鉱・黄鉄鉱・磁硫鉄鉱の共生集合体の生成時における共存気相中の H_2 および H_2S のフュガシティーは，第23図から 3.5×100°C において，それぞれ $10^{0.1}$ および $10^{-0.5}$ 気圧で近似される。これらの鉱物のほかに，菱鉄鉱がさらに共存するためには，前にも述べたように，3.5×100°C において，全炭素分のフュガシティーが，2,000 気圧に達することを要する。

共存水溶液： この種の共生集合体が生成する時の水溶液中の各種溶質の活量の近似的平均値は，第18，19および20図から，種々の温度および pH について知ることができる。一般に，各種イオンの電荷と濃度（活量で近似しうる）の積の総計は，水溶液全体として無電荷の状態にあるべきであるので，0にならねばならない。ここに，

$$\Sigma V=[H^+]+2[Fe^{2+}]-[OH^-]-[HS^-]-2[S^{2-}]-[HSO_4^-]-2[SO_4^{2-}]-[HCO_3^-]-2[CO_3^{2-}]$$

とし，$Fe_3O_4 \cdot FeS_2 \cdot FeS$ および $FeCO_3$ が 3.5×100°C で平衡を保つ時の ΣV の絶対値と pH の関係を第26図に示す。ΣV の絶対値は存在するイオンの全種類にわたる総計ではないので，必ずしも0にはならない。0からの偏倚は，ΣV の計算に関与していないハロゲンイオン



第26図 ΣV の絶体値と pH の関係
I：$Fe_3O_4-FeS_2-FeS-FeCO_3$ 系 (3.5×100°C)
II：$Fe_2O_3-Fe_3O_4-FeS_2-FeCO_3$ 系 (1×100°C)

や金属イオン等で補われる。すなわち，これらのイオンの電荷と濃度の積の合計は $-\Sigma V$ となる。しかし温泉水や液体包有物に関する知識から，鉱石成分はともかく，ハロゲンやアルカリ金属のイオンの濃度も，一般に小さく (P. B. Barton, Jr. 1959)，したがつて ΣV の絶対値は 10^{-2}mole valence/l 以下の小さい値をとると考えるのが妥当である。ΣV の絶対値が 10^{-2}mole valence/l 以下の場合，3.5×100°C における Fe_3O_4, FeS_2, FeS および $FeCO_3$ の平衡は，したがつて，pH が 2.5～4.0 の範囲内で達しられる。また，ΣV の絶対値が非常に小さい場合は，3.5 付近の限られた pH でのみ，平衡が可能である。したがつてこの共生集合体の生成 pH 環境は，3.5 を中心とする狭い範囲内にあると考えられる。

この共生集合体が生成する時の酸化電位は，Fe_3O_4・FeS_2・FeS の平衡 *Eh*-pH 條件から求められる (第 17 図)。3.5×100°C において前記の pH 範囲に対応する酸化電位は，−0.45 volt を中心として，−0.3～−0.5volt の範囲内にある。

その他： 熱水性の環境下では，Fe_2O_3 と FeS とが平衡を保つて共存し得ないことは，前にも述べたとおりであるが，これは，この共生集合体に赤鉄鉱が見られない事実と良く一致する。また，**6. 4** で述べたように，熱水性温度領域内で，SiO_2 が Fe_3O_4, FeS_2, FeS および $FeSiO_3$ と平衡を保ち得ないことは，石英が認められない事実と良く一致する。

石英・赤鉄鉱・磁鉄鉱・菱鉄鉱・緑泥石共生集合体

産状： 卑金属硫化物の主要鉱化期のあとで，多量の石英とともに，赤鉄鉱・磁鉄鉱・菱鉄鉱・緑泥石が産出する例は，必ずしも少なくない (秋田県立又鉱山・山形県大泉鉱山等)。黄銅鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱等の有用金属鉱物は，一般にごく少なく，また磁硫鉄鉱が発見された例もない。この共生集合体を構成する鉄鉱物は一般に細粒で，とくに黄鉄鉱や赤鉄鉱は非常に微細な結晶の集合となつて，コロフォルム組織を示し，かなり低温で生成したことが推定される場合がある。赤鉄鉱や磁鉄鉱は針状の針鉄鉱初生結晶から変化して生じたと推定される場合が多く，まれには未変化の針鉄鉱針状結晶が残留している。

生成温度： Fe_2O_3, Fe_3O_4, $FeSiO_3$ および SiO_2 の平衡は，**6. 4** で記したように，常温付近の比較的低温度で達しられると推定される。また，第 21 図から，水溶液中の Fe_2O_3, Fe_3O_4, $FeCO_3$ と平衡を保つ気相中の CO_2 のフュガシティーが，高温度では非常に高くなり，天然における熱水性鉱物生成の深さに対応する圧力 (岩石圧) を考慮すれば，約 2.5×100°C 以下でのみ平衡に達するものと考えられる。

$FeSiO_3$ の熱力学的測定値の不正確さや，$FeSiO_3$ による緑泥石のラフな近似にもかゝわらず，この共生集合体の生成温度が，常温以上で 2.5×100°C 以下の範囲内にあると推定することは，産状が示すところと決して矛盾するものではない。したがつてこゝでは，この温度範囲のほゞ中央にある 1×100°C を，この共生集合体の平均生成温度とみなすことにする。

共存気相： この共生集合体が生成する時に共存する気相中の硫黄分および炭素分は，H_2S および CO_2 を主要種とし，これらのフュガシティーが 1×100°C において，それぞれ 10^{-6} および 10^{1} 気圧で近似されることは，第 21 図から推定されるところである。この場合，H_2 のフュガシティーは $10^{-5.5}$ 気圧になる。

共存水溶液： 前の場合と同様に，$|\Sigma V|$ による判定

第 3 表　生成環境の近似的平均値

	I	II
温　　度	1×100°C	3.5×100°C
f_{H_2}	$10^{-5.5}$ atm	10^{0} atm
$f_{\Sigma C}$(主要種)	10^{1} atm(CO_2)	$10^{3.2}$ atm(CO_2, CH_4)
$f_{\Sigma S}$(主要種)	10^{-6} atm(H_2S)	$10^{-6.3}$ atm(H_2S)
pH	4.5	3.5
Eh	−0.15volt	−0.45volt
[ΣCO_{2aq}] (主要種)	$10^{-1.5}$ mole/l(H_2CO_3)	$10^{-0.3}$ mole/l(H_2CO_3)
[ΣS_{aq}] (主要種)	10^{-6}mole/l(H_2S)	$10^{-3.5}$ mole/l(H_2S)
[Fe^{+2}]	10^{-3}mole/l	10^{-3}mole/l

I：赤鉄鉱・磁鉄鉱・黄鉄鉱・菱鉄鉱・緑泥石・石英－共生集合体
II：磁鉄鉱・黄鉄鉱・磁硫鉄鉱・菱鉄鉱・緑泥石－共生集合体

（第26図）に基づき，この共生集合体は，1×100°Cにおいて，4.5を中心とする4.0～5.5のpH範囲内で生成されたものと推定される。このpH環境における水溶液中の各種溶質の活量および酸化電位は，第12，14，16および10図で与えられる。

その他：熱水性環境下では，Fe_2O_3 と FeS とが平衡を保つて共存し得ないことは，すでに述べたとおりであるが，これはこの共生集合体に磁硫鉄鉱が存在しない事実と良く一致している。

最後に，上記の2種類の共生集合体の生成環境に対する推定値を括めて，第3表に示す。これらの推定値の大部分は，いままで熱水性環境全般に対して漠然と考えられてきた値と比較して，大きく矛盾するものではない。

これらの共生集合体の生成環境相互の比較考察は，熱水性鉱化作用の主要部を構成する硫化鉱物主要鉱化作用の環境の推定とともに，別の機会に報告する予定で，ここでは，熱力学を用いた生成環境の推定の実例として記すに止める。しかし，熱水性の磁鉄鉱の生成温度に，非常に高温の場合と低温の場合があること，高温の場合は，共存気相中に CH_4 が含まれること，取り扱つた2種類の共生集合体のいずれにおいても，気体炭素分のフュガシティーが，水蒸気を含む他の気体物質のそれに較べてはるかに大きく，生成圧力の主因となることは，興味ある問題である。（昭和35年7月稿）

文献

1) Barton, P. B. Jr. : Some limitations on the possible composition of the ore-forming fluid, Econ. Geol., Vol. 52, p. 333～353, 1957
2) Barton, P. B. Jr. : The chemical environment of ore deposition and the problems of low temperature ore transport, Researches in Geochemistry, John Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1959
3) Czamanske, G. K. : Sulfide solubility in aqueous solutions, Econ. Geol., Vol. 54, p. 57～63, 1959
4) 藤原哲夫・斎藤昌之：豊羽鉱山における赤鉄鉱・磁鉄鉱の産状について，岩石鉱物鉱床学会誌，Vol. 42, p. 15～22, 1958
5) Holland, H. D. : Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits, I. Stability relations among the oxides, sulfides, sulfates and carbonates of ore and gangue minerals, Econ. Geol., Vol. 57, p. 184～233, 1959
6) Huber, N. K. : The environmental control of sedimentary iron minerals, Econ. Geol., Vol. 53, p. 123～140, 1958
7) Huber, N. K. & Garrels, R. M. : Relation of pH and oxidation potential to sedimentary iron mineral formation, Econ. Geol., Vol. 48, p. 337～357, 1953
8) Iler, R. K. : The colloid chemistry of silica and silicates, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1955
9) 石橋正夫：豊羽鉱山産の磁鉄鉱について（講演要旨），鉱山地質，Vol. 7, p. 290, 1957
10) 岩崎岩次：火山の化学，化学集書7，河出書房，1948
11) Garrels, R. M. : Mineral species as functions of pH and oxidation-reduction potentials, with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulphide ore deposits, Geoch. Cosmoch. Acta, Vol. 5, p. 153～168, 1954
12) Garrels, R. M. : Mineral equilibria at low temperature and pressure, Harper's Geoscience Series, N. Y., 1960
13) Garrels, R. M. & Naeser, C. R. : Equilibrium distribution of dissolved sulphur species in water at 25°C and 1 atm total pressure, Geoch. Cosmoch. Acta, Vol. 15, p. 113～130, 1958
14) Kelley, K. K. : Contributions to the data on theoretical metallurgy, X. High temperature heat-content, heat-capacity, and entropy data for inorganic compounds, Bulletin No. 476, Bureau of Mines, U. S. A., 1949
15) Krauskopf, K. B. : Separation of manganese from iron in sedimentary processes, Geoch. Cosmoch. Acta, Vol. 12, p. 61～84, 1957
16) Krauskopf, K. B. : The use of equilibrium calculations in finding the composition of a magmatic gas phase, Researches in Geochemistry, John Wiley and Sons, Inc., p. 260～278, 1959
17) Kury, J. W., Zeilen, A. J. & Latimer, W. L. : Heats of formation and entropies of HS^- and S^{-2} potential of sulfide-sulfur couple, U. S. Atomic Energy Comm., Tech. Inform. Service, Oak Ridge, Tenn., UC RL-2108, Chem. Abstracts, Vol. 48, No. 1, p. 35, 1954
18) Latimer, W. M. : The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, Prentice-Hall, Inc., N. J., 2nd ed., 1952
19) 中村　威：足尾鉱山産緑泥石について，鉱物学雑誌，Vol. 4, p. 383～397, 1960
20) National Research Council : International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology, 1st ed., Mc-

Graw Hill Book Co., Inc., N. Y., 1929
21) 日本化学会編：化学便覧，丸善，1952
22) Okamoto, G., Okura, T. & Goto, K.: Properties of silica in water, Geoch. Cosmoch. Acta, Vol. 12, p. 123～132, 1957
23) 大町北一郎：秋田県宮田又鉱山，小真木鉱山および北海道相泊鉱山の地質鉱床と輝蒼鉛鉱の産状について，鉱山地質，Vol. 3, p. 181～186, 1953
24) Pourbaix, M. J. N.: Thermodynamics of dilute aqueous solutions, Edward Arnold and Co., London, 1949
25) 三枝守維：明延鉱山の地質および鉱床，鉱山地質，Vol. 8, p. 218～238, 1958
26) 榊原忠政：秋田県山館鉱山の鉱物共生について(講演要旨)，鉱山地質，Vol. 7, p. 288, 1957
27) Sekine, Y.: Über das Vorkommen von Magnetiten in den subvulkanisch-hydrothermalen Cu-Pb-Zn-Sn-W-Erz-gängen der Grube Akenobe, Japan, Neues Jb. Miner., Abh., Vol. 93, p. 220～239, 1959
28) 関根良弘・大津秀夫・郷原範造・吉田善亮：秋田県立又鉱山における錫鉱物の産出について(講演要旨)，鉱山地質，Vol. 7, p. 288, 1957
29) 萱木浅彦・田代忠一：秋田県太良鉱山産鉱石の離溶共生について，岩石鉱物鉱床学会誌，Vol. 40, p. 223～230, 1956
30) 萱木浅彦・田代忠一・林高朗：黄銅鉱中の閃亜鉛鉱骸晶について，岩石鉱物鉱床学会誌，Vol. 40, p. 12～21, 1956
31) 高畠 彰：北海道後志国今金鉱山銅・鉛・亜鉛鉱床調査報告，地質調査所月報，Vol. 1, No. 4, p. 199～204, 1950
32) 高橋清・田母神司郎・大津秀夫・浜野一彦：東北日本内帯鉱床区における硫化鉱物中の微量元素に関する地球化学的研究(講演要旨)，鉱山地質，Vol. 9, p. 32, 1959
33) 竹内常彦・萱木浅彦：秋田県立又鉱山産鉱石の共生関係(講演要旨)，鉱山地質，Vol. 7, p. 76, 1957
34) 竹内常彦・萱木浅彦：秋田県明又鉱山産鉱石の鉱物共生について(講演要旨)，鉱山地質，Vol. 7, p. 288, 1957
35) 竹内常彦・島敵史・萱木浅彦：秋田県明又鉱山産鉱石の鉱物共生，とくにキューバ鉱およびヴァレリー鉱の現出について(講演要旨)，鉱山地質，Vol. 10, p. 37, 1960
36) 田代忠一・萱木浅彦：秋田県太良鉱山産鉱石の共生関係(講演要旨)，鉱山地質，Vol. 6, p. 50, 1956
37) Verhoogen, J.: Thermodynamical calculation of the solubility of some important sulphides, up to 400°C, Econ. Geol., Vol. 28, p. 34～51, 1938

付 記

1) FeS の分子熱と温度との関係

FeS には α (六方晶系) と β (単斜晶系) の同質異像があり，412°K (139°C) で低温型の α から高温型の β へ転移するといわれている。これらに対して，K. K. Kelley (1949) は次のような値を与えている。

FeS-α : $Cp=15.20$, cal/deg. mole (298—412°K)

FeS-β : $Cp=10.95+3.80\times10^{-3}T$, cal/deg. mole, (412—1, 468°K)

転移熱, $\Delta H_{412\cdot K}=1,250$ cal/mole

転移点で両者の生成自由エネルギが相等しいことを用いて，上記の値から，FeS の生成自由エネルギと温度との関係を計算すれば次のとおりである。

298—412°K : $F°=-27,250-35.1\,T\log T+100.0T$, cal/mole

412—1, 468°K : $F°=-24,570-25.25\,T\log T-1.90\times10^{-3}T^2+68.4T$, cal/mole

一方，International Critical Tables には，FeS に対して，0—700°C の範囲内で，第1表に示したような分子熱と温度の関係が与えられている。これから求めた各温度での生成自由エネルギは，前記の転移を考慮した式から計算した値と良く一致し，298—700°K の範囲内で，最高4%程度の差しかない。したがつてこゝでは，計算の便のため，International Critical Tables の分子熱を採用した。

2) 水の分子熱と温度との関係

100°C 以上の高温で液体の水が存在するためには，1気圧以上の蒸気圧を持つ水蒸気の共存が必要である。したがつて，100°C 以上での水の分子熱は，固体物質のように，外圧1気圧という標準状態での値を測定することができない。しかし，

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

の関係から，水の膨脹係数の温度係数が非常に小さいので，分子熱の圧力による変化は，非常に小さいものと考えられる。第1表の値は，圧力による影響を無視して，各温度での蒸気圧下における分子熱の値 (International Critical Tables) から，最小二乗法により求めた。

561 : 581.33 : 553.94 (521.53+522.5)

岐阜県美濃亜炭田土岐・可児両地区ならびに天草・三池両炭田における主炭層の古植物学的研究報告*

徳永重元** 尾上亨**

Report of the Paleobotanical Study on the Main Coal Seams in the Toki and Kani Districts of the Mino Lignite Field, Gifu Prefecture and in the Miike and Amakusa Coal Fields, Kyūshū

by
Shigemoto Tokunaga & Tōru Onoé

Abstract

The Mino lignite field is the famous lignite producing area in Honshu. The field is divided into the Kani and Toki districts. In the two districts, one thick lignite seam is mined at several localities. The fossil plants are collected from the Nakamura formation at four places and the samples for pollenanalysis are collected from the same formation at eleven collieries.

The Tertiary deposits, distributed in the two districts, are composed of the Nakamura, Hiramaki, Hiyoshi, Oidawara and Toki formations in ascending order. The fossil flora from the Hiramaki formation shows "Daijima Flora" type characterized by *Smilax trinervis*, *Liquidambar formosana*, *Rhus miosuccedanesa*.

While the fossil flora found from the Nakamura formation are "Aniai Flora" type, but this flora shows a regional variation. The pollens of trees are obtained from many lignite samples. Fossil pollens showing wide occurrence in the main coal seam are *Quercus*, *Pinus*, *Glyptostrobus*, *Juglans* and *Myrica*. The spores of Polypodiaceae and many fungi are also found with these broad-leaved tree pollens. In the Miike coal, about fifteen pollen types are comprised. Conifer pollen is scarcely occurred from the coal sample.

The Amakusa coal is not macerated by the normal hydrofluoric method for its intensed coalification.

要　旨

岐阜県下にある美濃亜炭田には第三系中新統の夾炭層が分布し，植物化石が多産する。本邦炭の花粉学的研究の一環として同地域において試料採取を行ない，主炭層の花粉分析を行なうとともに，化石葉の研究をも併わせ行なつた。

第三系の下部層である中村累層は，礫岩と3層の炭層を含む砂岩・頁岩互層からなり，花崗岩を基盤とする起伏の多い凹地に堆積したものである。中村累層下部の1炭層が土岐・可児地区内の各所で稼行されており，その炭丈は瑞浪町北方で8.5mに達する。また同累層上位の平牧累層から産する植物化石中には *Smilax trinervis*, *Liquidambar formosana*, *Rhus miosuccedanea* など"台島型植物群"の特徴種を含むが，中村累層中には地域によつて異なつた植物群が産する。すなわち可児地区における同累層からは *Metasequoia occidentalis*, *Carpinus subcordata*, *Ulmus longifolia* など"阿仁合型植物群"が産するが，土岐地区ではこれらのほか *Glyptostrobus europaeus*, *Alnus Kefersteinii*, *Fagus Antipofi* など産する。さらにこれに加えて *Pseudolarix japonica*, *Keteleeria miocenica*, *Castanea Ungeri* などの暖帯種が加わり，完全な"阿仁合型植物群"でなく"台島型植物群"との漸移型とでも称される植物構成を示してい

* 本邦炭の花粉学的研究第10報
** 燃料部

る.

一方主炭層から11カ所において採取した褐炭試料の花粉分析結果をみれば，全般的に両地区境界地域中央部の試料中に花粉・胞子化石が多産する傾向がみられ，種類としては濶葉樹である *Betula, Fagus, Carpinus* などの花粉が多くみられ，単子葉植物花粉および菌類胞子もかなり多産する。

これに反して *Pinus, Sequoia* など針葉樹の花粉は比較的少ない。

植物葉化石と花粉・胞子化石の産出傾向を比較すると，後者には単子葉および双子葉植物中の草本類に属すと思われるものの花粉が多産しており，両対象の資料を合わせると美濃亜炭田主炭層の古植物学的資料は著しく増大した。

これらはわが国の第三紀中新世の化石模式標本として重要なものである

九州西部の三池および天草炭田周辺の研究調査は同じく石炭の花粉学的研究の一部として行なわれたが，天草炭田におけるキラ炭・瓦ケ炭の花粉分析は従来の方法では分解不可能で，弗化水素酸その他を用いる方法によつたのでは反応がなく，目下さらに分析法を研究中である。三池炭田の主炭層からは Betulaceae, Fagaceae を主体とする植物の花粉が産し，針葉樹花粉の産出は比較的少ない。

産出化石花粉・胞子の記載および図版は九州方面諸炭田のものを合わせ一括して報告する予定である。

1. 研究の目的と経過

石炭の花粉分析研究としてはすでに本州の宇部，北海道の石狩・留萌・樺戸の諸炭田において野外調査を行ない，採取試料を花粉分析した結果は逐次公表しつつあるが，昭和32年度においては岐阜県下に賦存する美濃亜炭田と熊本県天草・福岡県三池両炭田において研究野外調査を行なつた。これらの野外調査は尾上が担当し，室内実験および化石鑑定は徳永と尾上が協同で行なつた。またこれら炭田に産する植物葉化石については尾上が研究を行なつた。

美濃亜炭田はわが国における新第三紀中新世のものとしては代表的な炭田の一つであり，したがつてその主要炭層中に産する花粉・胞子化石は中新世の模式的標本としては最も適当である。

また天草炭田は古第三紀始新世のものとされており，産する石炭は炭化がすすみ無煙炭化している。その石炭中に花粉・胞子化石がそのまま保存されているか否か，もし保存されているとすればその種類を確かめるために予察的調査を行なつたものである。なおこれらの外業については尾上は岐阜県下へ昭和32年11月15日から12月12日までの間，熊本県下へは33年2月28日から3月24日まで出張した。

2. 美濃亜炭田における研究

2.1 試料採取地の地質概説

花粉分析試料を採取した美濃亜炭田可児および土岐地区の地質については，その地域の第三系から貝化石が多産するため明治年間より多くの人々によつて調査がなされている。

最近における地質調査の結果によれば，中新統は下位より中村累層（御嵩・土岐両累層）・瑞浪層群（平牧・月吉・戸狩累層を含む）に2分され，これらを不整合に覆う鮮新統があり，生俵層や土岐砂礫層がこれに含まれる。

美濃亜炭田内にある平牧・戸狩・岩村の3凹地の第三系は，いずれも起伏の多い花崗岩の基盤の上に堆積したものであり，それらの地層相互間の対比には種々異論があつたが，最近の調査結果は第1表のようである。

第1表 美濃亜炭田地層対比表

可児地区	土岐地区
土岐砂礫層	土岐砂礫層
継鹿尾層	生俵累層
	日吉累層
○×平牧層	○×平牧累層 ／ 戸狩累層
笠立層	／ 月吉累層
××中村層	××中村累層
(日本鉱産誌B 5, 1960)	(地質調査所 福田理による1959)

× 炭層，× 植物化石

中村累層はこの両地区内における唯一の夾炭層であつて，炭層は瑞浪付近より西方広見・御嵩方面まで10カ所以上の地点において採掘されている（第1図参照）。中村累層は3層の稼行炭層を含み，それらの発達地は日吉町平岩・深沢・白倉・南垣外・宿および土岐町木葬・外町などである。また瑞浪町月吉および土岐市泉町定林寺における炭層もほゞ同層準と考えられている。本累層は約130mの層厚を示し，下位から基底礫岩部層と夾炭部層に2分される。

基底礫岩部層は日吉町深沢貴船神社付近の丘陵に模式的に発達し，礫岩は砂質シルト岩で膠結されている。礫はチャート・ホルンフェルスなどの古生層から由来したものが多い。

夾炭部層はおもに頁岩と砂岩の互層からなり，そのな

試料採取地名

1. 春里炭鉱	2. 田中炭鉱	3. 日章炭鉱	4. 栢ノ木炭鉱
5. 共永〃	6. 啓光〃	7. 深沢〃	8. 大洋〃
9. 早川〃	10. 大月〃	11. 細久手〃	A. 深沢〃
B. 伏見〃	C. 白倉〃	D. 二野〃	

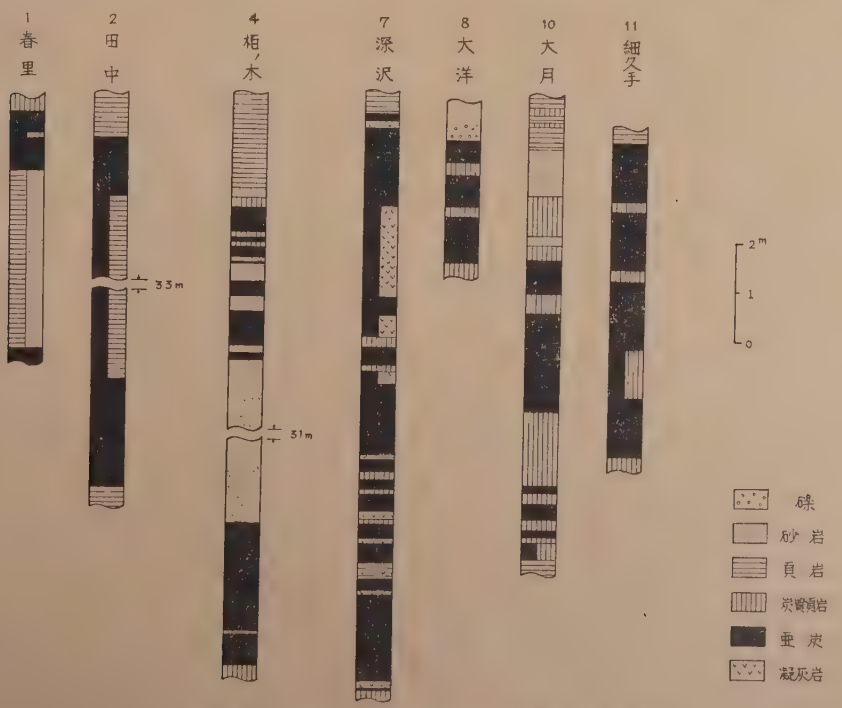
第1図　研究試料採取位置図

かに炭層・炭質頁岩・凝灰岩などを挟有している。層厚は90mで下部および上部に炭層があるが，稼行されているのは下部に多く，花粉分析試料もこの炭層から採取した。

また本部層中部の炭質頁岩部からは良好な植物化石が多産したが，その内容については後述する。

下部の炭層は瑞浪西方一帯では山丈8～12m，炭丈は約8.5mで，第2図のような炭相を示している。日吉町深沢では露天掘が行なわれている。

上位の瑞浪層群は中新世の含化石層で，各地域におい



第2図　土岐・可児地区主炭層炭柱図

て平牧・月吉・戸狩などの累層名がつけられているが，浮石層や凝灰岩を含む細粒砂岩からなる。これら地層の詳細については福田理の報告にゆずる註1)。

2.2 中村・平牧両累層中に産する植物葉化石

本亜炭田における花粉分析試料採取作業とともに，土岐・可児両地区における中村および平牧累層から植物葉化石の採集を行なつた。

それらの採集地点は第1図のA～Dである。とくに土岐地区における中村累層からは保存良好な化石が多数産出した (Loc. A 深沢)。

現在までに鑑定できたものは，土岐地区では中村累層から22種，平牧累層からは6種，可児地区の中村累層からは8種，平牧累層からは3種である。これらの総括は第2表に示してある。

第2表 a 美濃亜炭田土岐・可児両地区
平牧累層植物化石表

	(C) 白倉	(D) 二野
Uimaceae		
Ulmus sp.	C	—
Zelkova Ungeri (ETT.) KOVAT	A	C
Lauraceae		
Cinnamomum sp.	R	—
Hamamelidaceae		
Liquidambar protoformosana TANAI	—	A
Rosaceae		
Sorbus sp.	—	R
Buxaceae		
Buxus protojaponica TANAI et ONOE	A	—
Acerceae		
Acer subpictum SAPORTA	C	—
A. rotundatum HUZIOKA	C	—

今回の調査において，平牧累層からは植物化石葉を個体数・種数ともに多くは採集することはできなかつた。しかし江島伸彦註2)の研究によれば平牧累層からは *Smilax trinervis*, *Liquidambar formosana*, *Rhus miosuccedanea* など“台島型植物群”の特徴種が産出している。

中村累層中における植物化石については，とくに重点をおいて調査したが，土岐地区の中村累層中では日吉町深沢炭鉱における稼行炭層の上位2～3 mにある頁岩中

第2表 b 美濃亜炭田土岐・可児両地区
中村累層植物化石表

	(A) 深沢	(B) 伏見
Pinaceae		
Picea honshuensis TANAI	C	—
Pseudolarix japonica TANAI et ONOE	R	—
Keteleeria miocenica TANAI	C	—
Taxodiaceae		
Glyptostrobus europaeus (BRONGNIART) HEER	R	—
Metasequoia occidentalis (NEWB.) CHANEY	C	C
Betulaceae		
Alnus Kefersteinii (GOEPPERT)	C	R
Betula sp. “bractlet and seed”	C	—
Carpinus subcordata NATHORST	—	R
C. subcarpinoides TANAI et ONOE	A	—
C. protojaponica ENDO	A	—
C. Shimizui TANAI	R	—
C. kodairae-bracteata HUZIOKA	R	—
Ostrya Hujiokai TANAI	A	—
Fagaceae		
Castanea Ungeri HEER	C	—
Fagus Antipofi (ABICH)	A	A
Ulmaceae		
Ulmus longifolia UNGER	C	R
Zelkova Ungeri (ETT.) KOVAT	C	—
Lauraceae		
Sassafras subtriloba (KONNO) TANAI et ONOE	R	—
Acerceae		
Acer ezoanum HUZIOKA	A	—
A. palaeodiabolicum ENDO	A	—
Acer sp. “samara”	—	A
Vitaceae		
Vitis sp.	C	—
Alangiaceae		
Alangium aequalifolia (GOEPPERT) KRYSH. et BORS.	C	A
Trapellaceae		
Hemitrapa hokkaidoensis (OKUTSU) MIKI	C	—
Salviniaceae		
Salvinia pseudoformosana OISHI et HUZIOKA	—	A

産出傾向
R：rare 稀
C：common 普通
A：abundant 多数
—：産出不明

註1) 福田理・尾上亨：美濃亜炭田土岐地区北西部の新第三系放射能強度調査報告，(未発表)，地質調査所，1959

註2) 愛知県海部郡蟹江中学校

に植物化石が多産するのを発見したが，それらの保存はきわめてよい。

これらの化石の構成をみると，個体数においてはカンバ科・ブナ科およびカエデ科のものがとくに優勢である。すなわちカンバ科では *Carpinus*（シデ）・*Ostrya*（アサダ）が多く，深沢炭鉱における産出化石数の20%は *Ostrya* が占める。ブナ科の中では *Fagus*（ブナ）の個体数が著しく多く，数的な産出順序は *Ostrea*, *Carpinus*, *Acer*, *Fagus*, *Alangium*（ウリノキ），*Zelkova*（ケヤキ）・*Ulmus*（ニレ），*Hemitrapa*, *Metasequoia*, *Picea*（トウヒ）などとなつている。

可児地区の中村累層においては種数は少ないが *Alangium* が圧倒的に多く産した。ついで *Salvinia*（サンショウモ），*Acer* などが比較的多産する属である。

可児地区中村累層中の植物化石は第2表bに示したように *Metasequoia occidentalis*, *Carpinus subcordata*, *Fagus Antipofi*, *Ulmus longifolia*, *Alangium aequalifolia*, *Salvinia pseudoformosana* などいずれも“阿仁合型植物群”の特徴種を含んでいる。一方同累層の土岐地区内においては22種の植物化石葉が発見されており，そのうち“阿仁合型植物群”の特徴種としては *Metasequoia occidentalis*, *Glyptostrobus europaeus*, *Alnus Kefersteinii*, *Fagus Antipofi*, *Ulmus longifolia*, *Zelkova Ungeri*, *Acer ezoanum*, *A. palaeodiabolicum*, *Alangium aequalifolia*, *Hemitrapa hokkaidoensis* などがある。しかしこれらに加えて *Pseudolarix japonica*, *Keteleeria miocenica*, *Castanea Ungeri*, *Sassafras subtriloba* などの暖帯種が加わり，完全な“阿仁合型植物群”とはいい切れない[註3]。

しかし全体としてみれば“阿仁合型”の要素を強く含んでいるので，阿仁合型→台島型の中間の漸移型植物群と表現したい。したがつてこれら土岐地区中村累層の植物群の1特徴は，地域的植生の変化の現われか，またはもたらされた化石葉の由来する植物群が生育していた場所の高度の差異を示しているのか，さらに研究すべき問題が存在している。

2.3 主要炭層の花粉分析

土岐・可児両地区に発達する中村累層中の炭層は第2図に示したように下部が稼行されているが，花粉分析を行なうための試料は第1図に示した10炭鉱以上から採取した。

分析法 各炭層からは，輝炭・暗炭・炭質頁岩など炭相別に試料を取り，おのおのを粉砕して30～60 meshの間に粒度を一定した。さらに各部から均等に粉砕試料を集め，これをその炭層の代表分析試料とした。これを縮量し，2～5gを取り，濃硝酸（HNO_3）液に約1昼夜つけた。残渣は充分に水洗し，さらに苛性カリ（KOH）10%液に約1昼夜つける。残渣は水洗したのちデッキグラス上に封入した。

封入に際してはグリセリンを用いるが，カバーグラスの周囲を理研ポリエステル樹脂（リゴラック）で密封し，試料中に空気の入らぬようにする。この方法は封入した試料の移動や乾燥を防ぎ，標本保存のためにきわめてよい結果を得たので，今回の研究以後の分析にはすべてこの膠着剤を用いている。

分析結果 中村累層中の主炭層中の花粉・胞子化石の含有傾向をみると，もつとも良好な含有傾向（量・種類）を示すのは第1図に示した Loc. 5（共永炭鉱）と Loc. 6（啓光炭鉱）の試料である[註4]。これより東方の土岐地区および可児地区西部における試料には植物組織の残片が多く，花粉・胞子化石の含有量は比較的少ない。

主炭層中に含まれる花粉・胞子化石の内容は第3表に示した。

産出した花粉・胞子化石の種類をみると，濶葉樹のものと思われる3孔溝型・3溝型・3孔型の花粉が種類・数とも最も多く，針葉樹花粉は比較的少ない。

無口型で多産するのは球形で20～30μの大きさを示すものが多く，可児地区の諸炭鉱から産する褐炭中に多い。針葉樹花粉中の有翼型の種類はおもに *Pinus*（マツ）に属するもので，気翼の幅のせまい sp. 1型が優占している。

単孔型の中でもつとも普遍的に産出されるのは *Sequoia* と *Glyptostrobus* 型であり，単溝型の中では単子葉植物の花粉と思われるものが全域の試料にわたつて含まれている。

3溝粒中において全地域の試料中に普遍的に産出するのは *Castanea*（クリ）と *Quercus*（コナラ）sp. 1型などであつて種類数は少ない。その他 *Fagus*, *Myrica*（ヤマモモ），*Betula* 型などは3溝孔中で多産するものである。

縁孔型花粉の中でやゝ多いのは *Pterocarya*（サハグルミ）型で，*Alnus*（ハンノキ）型は比較的少ない。

散孔型花粉でめだつて多いのは *Juglans* である。

このように全地域の試料中における花粉化石の産出傾向をみると，3溝・3孔溝・3孔型の花粉化石が量的に

註3) 植物化石鑑定は一部北海道大学棚井敏雅助教授の助言による。

註4) これは標本作製時の技術的差異も考慮している。

第3表 主炭層中の花粉・胞子化石

産地 / 炭鉱名 / 化石名 / 番号	可児地区							土岐地区			
	春里	田中	日ノ章	柏ノ木	共永	啓光	深沢	大洋	早川	大月	細久手
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
POLLEN 花粉型											
Vesiculatae (有嚢型)											
Pinus sp. 1		×	×	×	×	×	×		×	×	×
P. sp. 2						×					
Inaperturatae (無口型)											
Potamogeton sp.	×										
Inaperturo-poll. A				×				×			
Inap. B	×										
Inap. C		×	×					×			
Inap. D		×			×						
Tsuga sp.			×								
Monoporatae (単孔型)											
Sequoia sp.		×						×		×	
Glyptostrobus sp.		×				×	×	×			
Taxodium sp.								×			
Carex? sp.						×					
Monocolpatae (単溝型)											
Magnolia? sp.										×	
Palmae	×	×		×			×				
Monocotyledoneae A	×		×	×	×		×		×	×	
M. B										×	
Tricolpatae (3溝型)											
Salix				×			×				
Castanea			×	×			×		×		×
Quercus sp. 1	×	×		×	×		×	×			×
Q. sp. 2	×			×				×			
Q. sp. 3											×
Q. sp. 4			×					×			

産地 / 炭鉱名 / 化石名 / 番号	可児地区							土岐地区			
	春里	田中	日ノ章	柏ノ木	共永	啓光	深沢	大洋	早川	大月	細久手
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tricolporatae (3溝孔型)											
Fagus sp.	×						×	×		×	
Triporatae (3孔型)											
Carya? sp.						×					
Myrica? sp.		×	×		×			×			×
Betula sp.		×			×		×	×			×
Carpinus sp.											×
Tilia? sp.			×								
Corylus sp.					×						
Tripor sp.	×										
Stephanoporatae (縁孔型)											
Pterocarya sp.					×						×
Alnus sp. 1			×	×			×				×
A. sp. 2											×
Ulmus sp.	×		×				×				
Periporatae (散孔型)											
Juglans sp.	×	×						×			×
Liquidambar sp.	×									×	
Chenopodium sp.						×			×		×
SPORE 胞子型											
Monolete (単條型)											
Polypodiaceae B						×					
P. C	×	×	×	×		×		×	×		
Osmunda sp.							×				
Trilete (3條型)											
Schizaceae					×						
type A							×		×		
Triplanatae (3面型)			×								
Pleuricellae spor.			×	×					×		

多く，これを植物分類にあてはめるとBetulaceae, Fagaceae, Juglandaceae などであり，それらの種類数は上記の順となつている。

これを化石葉の産出傾向と比較すると，両者の研究間で，Betulaceae と Fagaceae の多産することは一致するが Aceraceae のものは花粉では現在までのところほとんど認められない。

また化石葉にみられる *Alangium* の花粉は大型で溝が大きく，外皮膜の模様も顕著であるので鑑定上は容易であるのに，褐炭中には全然認められない。

また *Sasafras* の花粉の形は海外の図版中には示されていないので，鑑定は目下未了である。

以上，花粉化石と化石葉の産出傾向の相違上明らかとなつた点をあげた。

胞子化石はこの美濃亜炭田産褐炭中にはかなり多くみられ，大型の単条型 Polypodiaceae (ウラボシ科) がもつとも多い。

花粉と胞子の産出傾向の割合は花粉10個鑑定する間に1個の胞子を見る程度である。

以上の結果から，これらの褐炭は Betulaceae, Faga-

ceae, Juglandaceae の植物を主体とする植物群から構成されているものと考えるのが妥当であろう註5)。

3. 天草・三池両炭田における研究

熊本県下の天草炭田においては，前述の研究調査の外業を行ない，第3図に示した箇所において分析試料を採

1. 三井三池炭鉱　2. 真崎炭鉱　3. 矢上炭鉱
4. 志岐炭鉱　5. 楠現山炭鉱　6. 牛深炭鉱

第3図　九州南西部研究試料採取箇所

取した。これら諸点のうち Loc. 2, 5, 6 における試料は分析未了である。Loc. 4 (志岐炭鉱) における瓦ケ炭およびキラ炭については，前記の濃硝酸および苛性カリを加える方法を用いて分析を試みたところ，試料には何ら反応が起こらなかつた。したがつて次に弗化水素酸(HF)を50%に稀釈して約1昼夜浸した結果も，上澄液に多少黄着色をみたばかりで試料には影響はなかつた。次に濃弗化水素酸に浸しても反応はとんどなく，これら無煙炭は従来の分析法では処理不可能な結論を得たので，目下別途分析法を考究中である。

Loc. 2, 5, 6 の分析結果は昭和33年行なつた古第三紀炭の分析結果と合わせ発表する予定である。また Loc. 3 (矢上炭鉱) における試料は天草下島における Loc. 4 の石炭と分析上同性質を示し，強力な酸化剤を必要とする。

三池炭田における大牟田層群中の本層炭の花粉分析は前記と異なり，濃硝酸と塩素酸カリの混合試薬 (Schultze 液) で容易に行なうことができる。その石炭中に含まれているおもな花粉・胞子化石は第4表に示したように数量的な産出では濶葉樹花粉と考えられる *Quercus* sp. 1, 2, 3 の形が多く，その他 *Tilia*(シナノキ), *Salix* (ヤナギ) などの花粉も含まれていた。これらを先に三

第4表　三池炭田本層産花粉・胞子化石

- Inapaturatae (無口型)
  - *Taxodium* sp.
- Monoporatae (単孔型)
  - *Sequoia* sp.
- Monocolpatae (単溝型)
  - *Palmae*
- Tricolpatae (3溝型)
  - *Salix* sp.
  - *Quercus* sp. 1
  - *Quercus* sp. 2
  - *Quercus* sp. 3
  - *Tricolp.* poll. G
  - *Tricolp.* poll. H
- Tricolpotatae (3溝孔型)
- Tricolpor. poll
- Triporatae (3孔型)
  - *Betula* sp.
  - *Corpinus* sp.
  - Tripor. poll. A
  - *Tilia* sp.
- SPORE
- Monolete
  - Polypodiaceae A
- Trilete
  - Trilete spor. A

池炭から発見されている化石註6)と比較すると，針葉樹花粉である有翼類のものがきわめて少ないこと，濶葉樹花粉の主体をなすものは3溝型の *Quercus* type (高橋の *Tricolpopoll, uminensis, Tricolpopoll. vulgaris* その他の Cupuliferae註7)花粉を含む) であることなど，三池炭の花粉学的な特徴が確認できた。

天草・三池両炭田および長崎県島原半島南部産石炭の花粉学的特徴については，これらがこの付近における第三系の夾炭層としては最下位にあるので，花粉層位学的に基礎となるものであり，産出化石の記載説明についてはまとめて報告する予定である。

4. 結　語

岐阜県美濃亜炭田の褐炭から産した化石花粉群の中で

註5) たゞし，炭層中に挟在する珪化木は，針葉樹であることが知られている。

註6) 文献5) 参照

註7) Cupule, 椎の実などの下に生ずる盃状のもの，これを形成する植物を Cupuliferae という。

は，Betulaceae, Fagaceae, Juglandaceae に属すると思われるものが最も多く，古第三紀炭中のものとはその構成が異なつている。

また試料採取地全般にわたつてみいだされるものは，*Pinus, Quercus, Myrica, Betula, Alnus* などである。

九州西部とくに天草炭田の一部の石炭は従来使用された分析試薬では反応せず，目下新たな方法を検討中である註8)。 (昭和32年11月および昭和33年3月調査)

文 献

1) 江場伸彦：岐阜県可児郡地方の中村・平牧層の植物群について，名古屋地学，No. 6, 1955

2) 三木 茂：メタセコイア（生ける化石植物），日本鉱物趣味の会，1953

3) 棚井敏雅：本邦炭田産の第三紀化石植物図説1.，地質調査所報告，No. 163, 1955

4) 高橋 清：三池・朝倉両炭田の主要炭層の花粉・胞子およびその層位学的意義，九州鉱山学会誌，Vol. 25, No. 12, 1957

5) Takahashi, K. : Palynologisch-stratigraphische Untersuchung der tertiären Schichten im Kasuya und Fukuoka Kohlenfeld von Nordkyushu, Japan, 九大紀要 D, Vol. 5, No. 4, 1957

6) 渡部景隆，岩堀正二郎：土岐盆地第三系の層位学的研究，地質学雑誌，Vol. 58, No. 684, 1952

註8) 今後は昭和34年度の作業として常磐炭田において漸新世の花粉・胞子化石を採取することを準備中であり，これをもとに一応始新世から鮮新世までの花粉・胞子化石の図版を作製できる予定である。

概　報

553.43 (521.83) : 550.85

岡山県仁賀鉱山の銅鉱床

高島　清*

On the Copper Deposits on Niga Mine, Okayama Prefecture

by
Kiyoshi Takashima

Abstract

The Niga copper deposits occur along the overthrust zone between limestone (Paleozoic) and alternations of coaly shale and sandstone (Mesozoic).

Two kinds of ore deposits, namely cupriferous quartz veins and pyrometasomatic copper deposits are known in the mine. Constituent minerals of ore are chalcopyrite, pyrite, pyrrhotite, sphalerite, galena, quartz, chlorite and hedenbergite.

要　旨

本調査は岡山県当局で行なつた電気探鉱の結果を検討するために概査したものである。

地質は古生代輝緑凝灰岩・石灰岩と，中生代の砂岩頁岩の互層からなり，鉱床は大賀構造運動による押し被せ断層帯に沿つて断層と裂かに胚胎した含銅石英脈，および脈状・レンズ状の接触交代鉱床からなる。鉱石は鉱脈では石英脈に黄銅鉱を含み，接触交代鉱床においてはスカルンを脈石として，そのなかに黄銅鉱・磁硫鉄鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱が鉱染状にみられる。電気探鉱にみられる異常については，炭質頁岩が黒鉛化したことによるのではないかと思われる。今後の探鉱としては南部地区に望みがかけられる。

1. 緒　言

岡山県鉱産係技師により仁賀炭鉱北西旧坑付近の電気探鉱を実施した結果，顕著な示徴を得たとの情報により，該地域の鉱床調査を実施した。

その結果により鉱床賦存状況につき一応下記のような結論を得たので，その概要を報告する。

2. 鉱区関係

鉱区番号　岡山県試登　3,928号

鉱種名　金・銀・銅・亜鉛

鉱業権者　尼崎市東初島町154
日ノ丸鉱業株式会社

3. 位置および交通

鉱区は岡山県川上郡大賀村八久保にあり，現地に至るには伯備線高梁駅下車約18 km の間バスの便がある。

4. 地形および地質

地形は河川に沿つては急峻で，断崖・絶壁が多く，バスの停留所西方には天然記念物〝大賀デッケン〟がある。

地質は古生代輝緑凝灰岩・石灰岩と中生代成羽夾炭層である砂岩頁岩互層より構成され，地質構造は大賀構造運動による押し被せ断層により転位し，調査地域西側の石灰岩塊はクリッペを形成している。

輝緑凝灰岩は一般に粗粒粗鬆質灰緑～淡灰緑色を呈し，石灰岩中に挟まれ，石灰岩は細粒密で（鉱床露頭付近は結晶質となつている）灰白～淡灰色を呈する。

砂岩頁岩の互層は，一般に石灰岩層の見掛上の下位にあり，河川，沢筋に沿つて露出している。旧坑の北部地域では一般に砂岩に富み，南部では頁岩に富むようである。

砂岩頁岩互層中には，数カ所に石炭露頭がみられるが，いずれも層厚が小さく稼行は困難である。

石灰岩層と断層で境する付近の砂岩頁岩互層中には，

* 鉱床部

第1図 岡山県仁賀鉱床地質図

著しい擾乱がみられ，断層に沿う一部には黒鉛化されている部分もある。

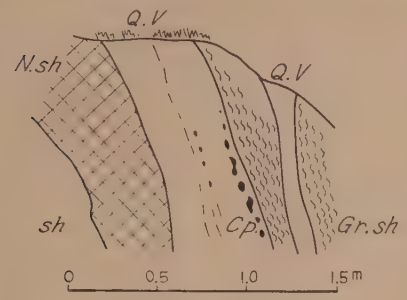
押し被せ断層の走向は調査地域内では NNE～SSW を示し，60～80°W に急傾斜している。

5. 鉱 床

鉱床は押し被せ断層帯に沿う断層および裂かに胚胎した含銅石英脈と，脈状・レンズ状をなす接触交代鉱床か

らなる。

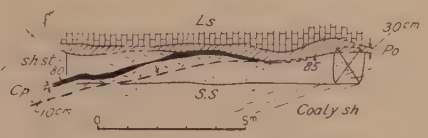
含銅石英脈は，北部砂岩頁岩互層中に胚胎し，２カ所に露頭が認められる。その北部露頭は第２図のように幅 0.5 m 内外の石英脈からなり，少量の黄銅鉱が不規則斑



Sh：頁　岩
N. Sh：網状石英脈の貫入する頁岩
Gr. Sh：石墨化した頁岩
Q. V：石 英 脈
Cp：黄 銅 鉱
第 2 図

点状をなして賦存し，露頭は走向 N 10°W，傾斜 60°E を示し，上盤側はすべり面を伴う石墨化した千枚質頁岩から，下盤側は網状石英脈の多い珪質頁岩から構成されている。

脈状・レンズ状の接触交代鉱床は，第３図のように押し被せ断層帯に沿い，輝緑凝灰岩と石灰岩との境界に生成されている。



Ls：石 灰 岩
Sh. St：輝緑凝灰岩
S. S：砂　岩
Coaly Sh：炭質頁岩
Po：磁硫鉄鉱を主とする鉱体
Cp：黄銅鉱を主とする鉱体
第３図　旧坑露頭のスケッチ

鉱体は走向 N 60°E，傾斜 80～85°N または S を示して賦存し，旧坑坑口付近ではほとんど直立している。

旧坑は八久保沢入口の左，右岸にそれぞれ開口されているが，左岸のものは水平坑で，坑口で埋没している。鉱夫の話によれば数 10 m探鉱したが，鉱床に着かなかったという。右岸の旧坑は第３図のように露頭部から斜坑で掘り下っている。斜坑は南へ 25～30° の傾斜で鉱体に沿って地表下約 60 mまで掘り下っているといわれる。

以上の状況から考察するとこの鉱床の富鉱部は南西に向けて 30° 内外の傾斜で落としているようであるが，下部は埋没してその状況は詳らかでない。第３図の露頭部のスケッチでは，磁硫鉄鉱鉱体から分岐する黄銅鉱脈がみられるが，これは磁硫鉄鉱鉱体を切る部分もみられる。

このような黄銅鉱脈は，幅 10～15 cm 内外の粒土中に幅 5 cm 内外の脈状をなして賦存し，黄銅鉱を主とし，少量の黄鉄鉱・方鉛鉱・閃亜鉛鉱を随伴する。

鉱石品位は銅 15.88 %，鉛 9.88 %，亜鉛 4.28 %を示し，高品位を示す。

磁硫鉄鉱鉱体は幅 30 cm 内外を示し，鉱石鉱物は磁硫鉄鉱・鉄閃亜鉛鉱・方鉛鉱・黄鉄鉱・黄銅鉱等からなり，その品位は銅 0.60 %，鉛 10.48 %，亜鉛 8.80 %，鉄 36.21 %，硫黄 25.05 %を示す。

鉱体の上盤となつている石灰岩は，いずれも結晶質となり，その境界にはスカルンはほとんどみられない。一般にスカルンは少なく，鉱体の中に脈石として淡緑色～暗緑色の緑泥石・灰鉄輝石等が認められる程度である。

露頭付近では柘榴石はほとんどみられないが，坑口の堆積砕中には若干柘榴石の多いものがみられる。

この旧坑の南 30 m の位置に立入坑道を切つて，着脈しているが，この位置での鉱床は劣勢で，前者の連続と考えられる幅 10 cm 以下の鉱床が確認されており，これに沿つて掘下つて，旧坑と連絡しているようである。

6. 鉱　石

鉱石鉱物は磁硫鉄鉱・黄銅鉱・鉄閃亜鉛鉱・方鉛鉱・黄鉄鉱等を主とする。

脈石は石英・緑泥石のほか灰鉄輝石等を随伴する。

鉱石には明瞭な鉱脈型のものと脈状接触交代鉱床型のものとがあり，前者は石英脈中に斑状，不規則塊状に数 cm ～ 10 cm の黄銅鉱が含有され，部分的に炭質頁岩礫が角礫構造を示して捕獲されているもので，現在の露頭では高品位を示すものはない。

接触交代鉱床ではスカルンを脈石としてその中に黄銅鉱・磁硫鉄鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱等が鉱染状にみられるもので，上盤側の石灰岩に近い部分ではスカルンに乏しい磁硫鉄鉱・鉄閃亜鉛鉱・方鉛鉱に富む鉱石からなり，下盤の輝緑凝灰岩に近くなれば，スカルン鉄物がやゝ増し，方鉛鉱・閃亜鉛鉱の鉱染帯に移化し，さらにスカルン鉱物を少量伴う輝緑凝灰岩になつている。黄銅鉱は概して下盤側に多く晶出しているようである。

鉱石鉱物の粒度は一般に細粒のものが多く，閃亜鉛鉱・方鉛鉱に富む部分でも 0.5 mm以下を示すものが多い。

7. 物理探鉱の結果に対する考察

調査地域内の物理探鉱は，岡山県庁江原技師により自

第 4 図　仁賀鉱床付近自然電位・鉛直磁力差分布図

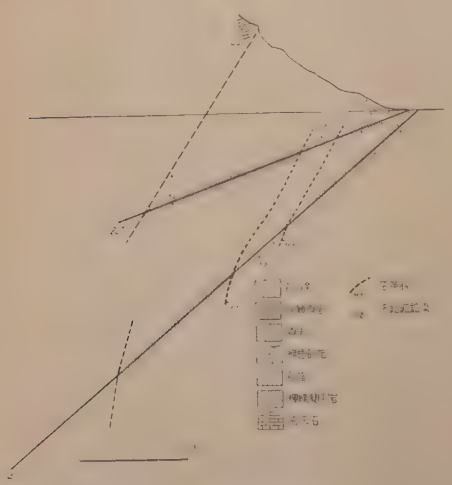
然電位と比抵抗が行なわれている。

自然電位の測定結果は第4図のとおりで，旧坑を通る構造線上に電位異常が測定されている。

測定地域全体からみれば旧坑より南部に正，北部には負の異常，とくに著しい部分は −400mV にも達する。旧坑付近は−10mV であまり著しくはない。

比抵抗もほゞこの自然電位の負異常の表われる線に沿つて異常が明瞭に表われるが，これは何によるかはなお問題がある。

さいわいに旧坑付近の鉱体には比較的多量の磁硫鉄鉱が随伴しているので，これと同種の鉱体であれば磁気異常が現われるのではないかと考えられるので，電気探鉱の確認のため，本所物理探査部柴藤喜平により磁力探鉱を実施した。



第 5 図　仁賀鉱床試錐関係図

その結果は第4図のとおりである。

この測定結果から次の結論[註1)]が得られた。

1)　旧坑の延長方向，すなわち構造線上Ⅰ，Ⅳ，Ⅴ，Ⅵ等に正の磁気異常が現われたが，これは鉱体の潜在に起因するもののように考えられるが，Ⅰ，Ⅳ等はその現われる区域も狭いので，鉱体があつても問題にはならないと考えられる。

Ⅴ，Ⅵについては鉱床調査の結果から考察しても，大体その鉱体の賦存状況と一致している。

2)　Ⅱ，Ⅲ等の田の中の正磁力分布は，田の中より多くの砕と一諸に鉱石も散見されるので，これに起因するものと考えられる。

3)　電探に現われた負異常は水，石英脈の存在のみではこのように広範囲に異常が広がることは考えられないので，これらの原因は構造運動に伴う動力変質で，炭質頁岩が黒鉛化したために現われたものと考えられる。

試錐結果によれば，黒鉛化した炭質頁岩が多くみられるので，おそらくこの結果と考えられる。

8. 結　論

鉱床は脈状接触交代鉱床が優勢で，鉱床調査・物理探査の結果を総合すれば，旧坑北部にはあまり期待はできないようである。

今後の探鉱方針としては，旧坑取り明けと坑内調査が必要であるが，落しの方向が南に向かつているので，南部地域に対する探鉱が望ましい。

(昭和29年11月調査)

註1)　磁気異常についての解釈は柴藤による磁力測定結果の解釈を基礎とした。

553.32+553.43(523.1)

徳島県出原鉱山のマンガン鉱床および三郎鉱山の銅鉱床

横井　勉*　脇田咸次郎*

Report on the Manganese Deposits of the Izuhara Mine, and the Copper Deposits of the Saburō Mine, Tokushima Prefecture

by

Tsutomu Yokoi & Kanjirō Wakita

Abstract

1) The Izuhara manganese ore deposits are located in the eastern part of Mt. Omori (1,094m), Tokushima prefecture.

The rocks are mainly composed of the Paleozoic sandstone, shale and chert.

The general strike of strata is EW, dipping 60～90° to the south.

The deposits occur in chert.

Ore consists of manganese dioxide and manganese carbonate.

2) The Saburō copper mine is situated at about 24 km south of Tokushima city, and is the right side of Naka river running through Wajiki town in the eastern part of Tokushima prefecture.

The rocks are mainly composed of shale, sandstone, quartzite and schalstein, which are correlated with the Akigawa formation of Jurassic? age.

The general strike of strata is N 60～70°E, dipping 70～80° to the south and strike or dip faults may be found.

The deposits occur in the shale and schalstein.

Recently three ore bodies, called "Hon-pi, Shin-pi, Ura-hi" have been found.

These ore bodies are bedded cupriferous pyrite deposits.

Ore consists of chalcopyrite and pyrite.

要　旨

出原鉱山のマンガン鉱床は，古生層に属するチャート中に胚胎しており，4カ所に露頭が認められる。鉱体は，採掘跡，露頭の状況から推定すれば，いずれも0.3～1m×10m×10m程度の規模であるらしい。鉱石は，炭酸マンガン鉱を主とし，露頭付近に少量の二酸化マンガン鉱がある。鉱石品位は Mn 30～40％程度である。開発に当つては，2号坑～3号坑露頭間の鉱床の実態を把握した後に採鉱計画を立てるべきであるが，残存鉱量は多くを期待できない。

三郎鉱山の層状含銅硫化鉄鉱床は，中世代安芸川層に属するシャールスタイン中に胚胎しており，新鏑，本鏑，裏鏑の3鉱体からなる。各鉱体の規模および品位はそれぞれ次のとおりである。

	走向延長	幅	Cu(%)	S(%)
新鏑	15m	0.3m以上	3.7	25.4
本鏑	15m	3m以上	1.1	15.7
裏鏑	50m以上	0.7m(3m以上の部分もある)	1.0	20.9

いずれの鉱体においても鉱石は，黄鉄鉱・黄銅鉱からなり，少量の斑銅鉱を伴う。当鉱山は，鉱業用地，鉱石運搬等の面で立地條件に恵まれており，また，相当多量の残存鉱量が見込まれるので，今後の開発が期待される。

1. 緒　言

昭和32年3月下旬，徳島県出原・三郎両鉱山の調査

* 四国通商産業局

を実施したので，こゝにその概要を報告する。

両鉱山とも近く操業再開の予定であり，これに伴う開発指導を目的として調査を実施した。

第1図　出原・三郎両鉱山位置図

2. 出原鉱山

2.1 沿革

当鉱山発見の歴史は新しく，昭和18年，北隣蟬谷鉱山の鉱業代理人竹中一雄が鉱山調査の途次，風水害による山崩れの箇所で露頭を発見したことによる。

同19年5月，蟬谷鉱山の鉱業権者山本幸次郎が試掘を出願し，同年10月，試掘権第2,347号を取得し11月から山道および軽便索道を架設して，第二次大戦の終戦時までもつばら2号坑下60mの1-a号坑を採掘したが，出荷するに至らず，同21年11月，初めて神戸製鋼にこれを出荷した。

この頃2号坑下10mの1-b号坑および3号坑（露天掘）を開坑したが，3号坑は貧鉱であつたため，売鉱できず休山のやむなきに至つた。

同24年10月，事業を再開し鋭意探鉱を行なつた結果，同26年に2号坑および4号坑露頭を発見して，本格的に採掘を行なうと同時に，鉱区を採掘に転願し，同27年5月，採掘権第81号を取得した。

その後5号坑・6号坑を開坑したが富鉱部に逢着せず，掘り下りとなつて採掘困難となり，出荷量は漸次減少し品位もまた低下したので，同29年10月，ついに事業を中止してこんにちに至つている。既往の生産実績は第1表のとおりである。

第1表

年別	鉱量 (t)	品位 (%)	含有量 (t)
21	74	47	35
22～24	0	—	—
25	220	40	88
26	95	43	41
27	85	40	34
28	76	38	29
29	8	34	3
30～	0	—	—

2.2 鉱区

鉱区所在地	徳島県那賀郡上木頭村および木頭村
鉱区番号	徳島県採登　81号
鉱種名	マンガン鉱
鉱区面積	30,383アール
鉱業権者	兵庫県芦屋市朝日ケ丘町280番地 山本幸次郎

2.3 位置および交通

当鉱山は徳島県那賀郡上木頭村字出原地内にあつて，国鉄徳島駅前から出原行バス（1日5往復）に乗車し，桑野—鷲敷を経て那賀川を遡れば，約7時間（距離約80km）で出原に至る。

また国鉄日和佐駅前から川口行バスに乗り，川口で出原行バスに乗り替え那賀川を遡れば，約5時間で出原に至る。

鉱山事務所は出原停留所から県道を戻ること，徒歩約10分の地点にあり，鉱山へはこれより県道を徒歩約35分，山道を約45分を要する。

鉱石の運搬経路は次のとおりである。

山元 —軽便索道 1.2km→ 県道貯鉱場 —トラック 約60km→ 国鉄桑野駅

2.4 地形

地形はきわめて急峻で，至るところ断崖をなし，鉱床はこの断崖上に露頭を露わしている。

当鉱山発見の動機が山崩れであつただけに露頭付近はこんにちなお崩壊を続けている。

2.5 地質

本地区の地質は鉱区の南端をほゞ東西に走る断層を境として北は古生層，南は中生層により構成されている。

古生層は砂岩・頁岩・チャートの累層からなり，所によつて層厚2～15mの石灰岩，および層厚0.3～0.5mの輝緑凝灰岩を挟んでいる。

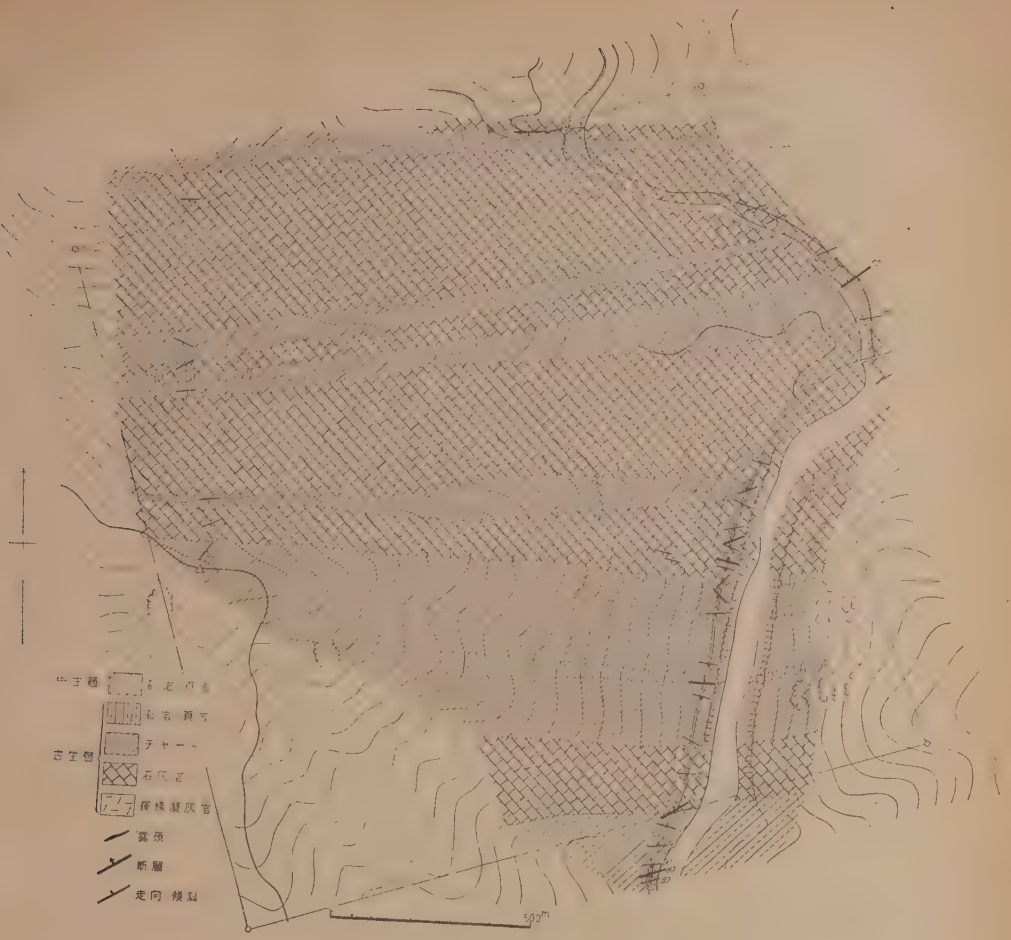
中生層は砂岩および頁岩の累層からなる。断層近くの砂岩中には白色粘土の細脈が網目状に貫いている。

地層の走向は古生層・中生層ともにほゞ東西で南へ60～90°傾斜している。

鉱床付近には褶曲および断層が発達しており，きわめて変化に富んだ複雑な様相を呈している。

2.6 鉱床

鉱床は古生層のチャート中に胚胎するマンガン鉱床で，鉱石は主として炭酸マンガン鉱からなり，露頭付近に二酸化マンガン鉱がみられる。



第2図　出原鉱山区域および地質図

現在までの稼行跡や露頭では，鉱床の実態は明らかにすることはできないが，これらを大別すると1号露頭・2号～3号露頭・4号露頭の3ブロックに区分できる。

1号露頭

当鉱山発見の端緒となつた箇所で，発見当時は鋪幅0.3 m，品位 Mn 36～40%あつたといわれるが，150t出鉱して，現在はほとんど採掘済みである，

2号～3号露頭

2号坑は当鉱床中最も優勢なもので，鉱床の走向はN 70°W，傾斜15°N を示し，品位 Mn 40～50%，鋪幅0.5～1.0mのものを露頭から7 m×10mにわたつて稼行している

坑口から左側は走向N20 E，傾斜60 SEの断層で切断されており，西方鋪先は0.1～0.2 mに細くなつている．坑口の右側は傾斜に沿つて掘り下つており，採掘困難となつたため中止しているが，この鋪先は3号露頭に続くものと考えられる

3号露頭はかつて露天掘された箇所であるが，品位が Mn 30%以下となつて中止している

当露頭は厚さ1.5 mのチャートを挟んで2枚となつており，上盤位は鋪幅0.3 m，下盤位は0.5 mである。

鉱床の走向は N 80°E を示し，傾斜は30～60 S で2号坑との間で向斜構造をなしていると思われる。

4号露頭

2号坑の延長線上にあつて露天掘された箇所である。

鉱床の走向はほぼ東西，傾斜50～60°N，鋪幅1 mに及んだところもあつたが，現在は0.1～0.2 mに狭くなつており，品位は Mn 35～40%である

本露頭は3号露頭のはれたりとも考えられるが，あるいは2号露頭の断層鋪先とも考えられる．本鉱山の鉱量

について算定した結果は記載を省略するが多くは望めない

2.7 結 語

本鉱山は古生層のチャート中に胚胎する炭酸マンガン鉱床である。昭和18年の露頭発見以来採掘條件の良い箇所のみ抜き掘りしており，探鉱はほとんど行なわれていない現状である。

2号坑の引立は鏈幅が相当狭くなつているが，採掘跡では1.0 m，品位 Mn 50 %に達する箇所もあつたので，2号～3号坑露頭間の鉱床の実態を把握した後，採鉱計画を立てるべきであると思考する。

3. 三郎鉱山

3.1 沿 革

当鉱山は遠く徳川時代に阿波藩主蜂須賀侯の開発になるものといわれる 明治20年頃まで，100名内外の労務者を使用して盛んに採鉱し，かつ山元において真吹製錬も行なつた模様である。

なお当時は高品位部（Cu 3 %以上）を抜き掘りしたようであり，相当量の残鉱がある。

明治26年6月大阪の人，関口源太郎が始めて採掘権を設定し，鷲敷鉱山と称して操業し，昭和2年12月，鉱業権を放棄するまで何度か鉱業権者が変わり，昭和26年8月石原産業（株）は事業を再開し，三郎鉱山と改称して，労務者約25名をもつて約1カ年半探鉱し，この間に約50 t 程度の出鉱をみたが昭和30年3月廃業した。

ついで昭和31年7月，徳島の人小田川三生外1名が試掘権を設定し，同年10月，現鉱業権者長尾俊雪が買山し，現在に至つている。

同氏は当鉱山低品位鉱の処理をも考え，山元に浮選機を設置し，積極的に開発すべく目下計画中である。

3.2 鉱 区

鉱区所在地	徳島県那賀郡鷲敷町
鉱区番号	徳島県試登 2,628 号
鉱種名	銅・硫化鉄鉱
鉱区面積	7,288 アール
鉱業権者	高松市新瓦町22番地 長尾俊雪

3.3 位置および交通

当鉱山は徳島県那賀郡鷲敷町地内字仁宇にあつて，前記出原鉱山への途次である。

すなわち国鉄徳島駅前からのバスによれば約3時間，国鉄桑野駅前からのバスによれば約1時間で鷲敷町仁宇停留所に至る。

鉱山現場は那賀川右岸にあり，仁宇停留所から那賀川沿いに徒歩で約30分である。山元へ通ずる道路は仁宇停留所北方約100 m の鷲敷橋の袂より，昭和14年村営でトラック道路を敷設したもので，鉱石搬出はきわめて便利である

3.4 地 形

鉱区は那賀川の景勝地鷲敷ラインに面し，N-E-S の3方を限られている。

区域中央部にはほゞ東西に連なる山稜があり，区域東端において標高300 mを最高所とし次第に西に低く，かなり解析された低山地となり山腹は比較的緩傾斜を示す。

山稜北部には1，2，3坑，南部には裏坑がある。

3.5 地 質

地質は中生代安芸川層に属する砂岩・頁岩の累層からなり，諸所に珪岩・輝緑凝灰岩が挟まれている。

区域内には多数の小走向断層があり，地層の走向傾斜は部分的にはかなり変化しているが，一般的には西部では，N 70～80°E，70°S，東部では N 50～60°E, 60～70°S である。

砂岩はもつとも広く発達しており，細粒～中粒で灰色～灰緑色を呈し，緻密堅硬である。

頁岩もまたかなり広範囲に分布しているが，通常黒色を呈し，輝緑凝灰岩との境界部付近では緑色を呈する。

また一部赤褐色を呈する頁岩もまれに見受けられ，介殻状の剝離性に富んでいる

頁岩の層厚は通常5 m以下であるが，ときに30mに達するものもある。

珪岩は青色または赤褐色を呈するものが多く，通常層厚2～3 m以下であるがときに20 mを示す部分もあり，区域内においては数帯賦存し黄鉄鉱の散点する部分もある。

3.6 鉱 床

鉱床は輝緑凝灰岩中に胚胎するレンズ状の含銅硫化鉄鉱床で，主として黄鉄鉱・黄銅鉱からなり，少量の斑銅鉱を随伴している。

現在までに判明している鉱体は，東部より新鏈・本鏈・裏鏈の3鉱体である。

母岩の両盤はいずれも頁岩であり鉱床周辺部は，方解石および石英脈が網目状に貫入し鉱床生成と深い関連があるものと考えられる。

次に前記各鉱体の状況を述べる。

3.6.1 本鏈

本鏈の露頭は山稜北部に1カ所あり，鉱床の走向はN 70°E，傾斜は60°S で走向延長15 m，鏈幅3 m以上という相当大きなもので，当鉱山発見の端緒となつたものである。

本露頭下部5 m点より1坑を開さく，立入約25 mで着脈し，東西に約80 m鏈押しするとともに掘下り掘進している。

1坑においては着鏈点より東へ10 m，西へ25 mの間は平均鏈幅＋1.3 m，品位 Cu 2.0％, S 11.5％とかなり優勢であるが，これよりさき，西向は品位，鏈幅ともに劣化し着脈点より西向坑道50 m点で尖滅している。

1坑下部40 m準より立入着脈している2坑においては，鉱床は最も優勢で鏈幅5 m以上の部分も多く，東向約145 m，西向約40 m間において確認されている。

西向は走向 N 20°W，傾斜 40°Wの小断層により北側に転移しているが，断層先では劣化し鏈幅5 cm 以下で尖滅している部分も多い。

東向では走向 NS，傾斜82 W の断層により転移しており，断層先について広範囲にわたり坑道探鉱しているが，鉱床は捕捉していない。

さらに2坑下部40 m 準より3坑を開さくしている。当坑では東向坑道で鏈幅1～2 cm のものを鏈押探鉱しているが1坑・2坑のような直りは捕捉していない。

なお3坑においては，この鏈を約2 m切り上り走向延長約15 m，鏈幅平均0.7 mの直りを捕えているが，連続性に乏しいようである。

第3図　三郎鉱山坑内鉱床図

1・2・3 坑における本鋼の状況は，上述のとおり2坑においてもつとも優勢で，3坑においては尖滅状態に近くレンズ状を呈するもので，大観して本鋼直りの方向はN 70°E，落しは60～80°E と考えられる。

また本鋼の一般走向は N 70°Eで，中央部でやゝ南に湾曲しており，傾斜は上部では 60°S，下部で 80°S 程度で下部に移るに従い急傾斜し，ときに北傾斜を示す部分もある。

3.6.2 裏鋼

裏鋼の露頭は山稜南部，本鋼露頭の西部約 150 m点に1カ所あり，走向 N 70°E，傾斜 80°N で本鋼に較べ逆傾斜を示している。

裏坑は露頭直下 3 m 準より立入開坑し 10 mで着脈，東向に鋼押している。

着脈点より東向鋼押約 50 m点に現われる走向 N20°E，傾斜 65°E の断層までの間は，鋼幅 3 m以上の部分もあるが，本鋼同様著しく膨縮しており，断層先の鉱床は捕捉していない。

裏鋼の下部は2坑西向坑道で捕捉しているが，こゝでは鋼幅 1 ～ 3 cm 程度の鉱染状況となり，ほとんど尖滅している。

鉱床の直りの方向は N 80°E，落しは本鋼同様 80°E と推定され，鉱床の形は本鋼と全く同様である

裏坑での平均鋼幅は 0.7 mで，平均品位は Cu 1.0 %，S 19.7 %程度である。

3.6.3 新鋼

2坑準における本鋼は，前述のとおり東向 50 m 点で走向 NS，傾斜 82°W の断層により転移し断層先は捕捉していないが，この断層を左側壁とした北向探鉱坑道約42m点で鋼幅 0.3 m以上の鉱床（新鋼と称する）を捉え，東向に約 15 m鋼押し，引立では 1 cm 程度に貧化している

鉱床の状況は大略上述のとおりで，本鋼・裏鋼の傾斜方向は互いに異なるが，落しの方向は大体一致しており新鋼についても同方向をとるものと類推される。坑内における鉱石品位の分布は第3図註1) に示すとおりである。

本鉱山の鉱量については記載を省略するが相当量に達する見込みである。

3.7 結 語

本調査結果に基づき，2，3私見を述べれば，

1) 鉱業用地，鉱石運搬等の立地條件に恵まれている。

2) 休止鉱山としては，相当多量の鉱量をもち，既採掘跡にもかなりの残存鉱量が見込まれる。

3) 石原産業 K. K. において実施した電探の結果から判断して，鉱床は東部へ拡がることが期待される。

4) 坑内状況からみて鉱床の落しの方向は大略 70 ～ 80°E と考えられるので，1坑～2坑間における裏鋼東向下部延長および1坑～2坑間における新鋼上部および東部への拡がりなどが期待できる。

5) 往時の無計画採鉱のため坑道の屈曲が著しく，かつ鉱床自体も波状変化しているので採掘坑道の策定・保持・坑内の運搬等の点でやゝ條件は不良である。

6) 鉱体の品位はおゝよそ本鋼 Cu 1.1 %，S 15.7 %，裏鋼 Cu 1.1 %，S 20.9 %，新鋼 Cu 3.7 %，S 25.4 % である。

7) 断層が多く，かつ探鉱の指針となる岩層もないので探鉱には相当努力を要する。

以上のとおり 1)～4) の利点に対し 5)～7) の不利な要素ももつており，休山の理由はおそらく 6) にあるかと考えられる。

しかし当面相当量の鉱量をもち，かつ東部への鉱床発展も考えられるので，機械選鉱設備により低品位鉱の処理を行なえば充分開発稼行が可能であり，将来が期待される。

なお本鋼・裏鋼・新鋼の関係については，同一鉱体が落差の小さい断層により比較的水平に近い転移をしたものと考えることも可能であるが，裏鋼・新鋼の状態が判然していない現状では推定の域を出ず，今後の調査に待つほかない。

(昭和32年3月調査)

註1) 四国通産局鉱山部所蔵の資料による。

553.41(521.13)：551.761：550.85

宮城県大谷鉱山北部の地質鉱床

谷　　正巳*　高橋　兵一**

要　旨

大谷鉱山は古くから金銀鉱として開発されているが，探査の途上旧坑，採掘跡などに金 164 g/t，銀 177 g/t を示す部分があるので，これを機会に地質構造の究明と新鉱床の実体を明らかにすることを目的として調査を行なつた。

地質は三畳系に属する各種の砂岩類および粘板岩層と，これを貫く花崗岩類からなり，鉱床は集塊岩・閃緑岩・花崗閃緑岩および暗褐色砂岩層等を母岩とする中熱水性鉱床であるが，とくに新鉱床は暗褐色砂岩層中に胚胎する。花崗閃緑岩は前記三畳系に対し，変成作用を与えているが，これとともに周囲の岩層に対し東西系および南北系の断層を生ぜしめ鉱床生成に密接な関係がある。

1. 緒　言

調査目的

大谷鉱山は古くから開発され，調査地北部の金取部落付近においても多量の産金が知られていた。たまたま大谷鉱山において鉱山北部の地表探鉱を行なつているうち，金品位 164 g/t，銀 177 g/t の転石および多数の旧坑，採掘跡を発見し，試錐探鉱を実施中である。

この度現地の探査に即応して，とくに地質構造の究明に主眼をおき，新鉱床（以下新鎗鉱床と呼ぶ）の規模および現稼行鉱床との関係を明らかにすることを目的として本調査を実施した。こゝにその結果を報告する。

調査にあたつては鉱業所，とくに西宮・高橋両氏より直接の便宜を受けた。また東北大学地学教室植田助教授からは種々有益な教示を受け，また小貫助教授に化石鑑定を願つた。こゝに記して謝意を表する。

調査期間

昭和29年3月13日～3月30日

調査員

谷　正巳・高橋兵一

調査精度

航空写真から作製した大谷鉱山所有の地形図（$^1/_{5,000}$）を使用し，地表調査を実施した。全地域にわたり露出状態は悪いが，期間の関係上剝土作業は行なわなかつた。

2. 位置および交通

調査地域は宮城県本吉郡大谷村・御嶽村・階上（はしかみ）村・岩松村の4村にまたがり，東西約 2.5 km，南北約 4.5km の区域である。

鉱山に至る経路は表示すると次のとおりである。

東北本線　一ノ関駅　大船渡線　気仙沼町駅　バス　東浜街道　大谷鉱山入口

（赤生部落）　バス　徒歩15分　大谷鉱山事務所

なお，試錐探鉱現場に至るには上記東浜街道中瀬部落から地域北部の金取部落まで，トラック道路があり，これから南方 2.5 km 間は徒歩（約30分）によるほかない。またこれとは別に大谷鉱山から新鎗山を越える山道があり，距離 2.5 km，徒歩で約1時間を要する。

3. 沿　革

本地域付近における産金の歴史は遠く，約800年以前にさかのぼるといわれるが，詳細は不明である。そのうえ最近の資料も消失しているので金取部落民から聴取した点を要約すれば次のとおりである。

3.1 立石鉱床

大正2年頃から同8年頃まで，関村喜一郎（秋田県花輪町出身）により銅（金・銀を伴う）を主として立坑により採掘された。坑内は出水多く，また第一次世界大戦後の経済界の不況とあいまつてその後中止した。

昭和14年頃大谷鉱山において2本の傾斜試錐探鉱を実施した由であるが，結果については不明である。

3.2 松岩鉱床

明治43年頃から大正3年頃まで，皆川長平（東磐井郡藤沢町出身）は金・銀・銅を採掘し，山元で手選後トウヤ沢入口付近において水車により鉱石を粉砕し，青化法により製錬した。当時採鉱関係15名，選鉱関係8名が稼働した。その後，昭和7年から同10年頃まで大谷

* 鉱床部
** 仙台駐在員事務所

鉱山によつて開発されたが出水量が多く中止している。

3.3 金取鉱床

カギツキ沢上流地区は，大正4年頃から同7年頃まで，谷藤政次郎（岩手県東磐井郡大津保村津谷川出身）により金を採掘し，その後皆川は鉱夫4名によりこれを継続した。

昭和14年から同18年まで，長谷川尚一は，カギツキ沢入口付近において，金を目的として従業者約36名により採掘し，鉱石を3cm大に粉砕し，水洗手選後トラック5台/day を出鉱した。

同年日本産金開発株式会社はこれを買上げ，引続き約半年採掘した。

3.4 新舘鉱床

大正4年頃から同7年頃まで，谷藤政次郎は採掘したが金を目的としなかつた由である。

一方大正5年頃から同10年頃まで，田中某は約20名を使用して銅の探鉱を行なつた。

なお，地域北部黄金沢の旧坑は約50～60間にわたり探鉱を行なつたが，当時は銅を主目的としていたため，金の存在については不明である。

4. 地 形 概 説

地域南西部の海抜490.5 mの長の森山を最高とし，北から岩倉山（293.9m）・カギツキ峠・一杯森・新舘山，さらにこの西方に前述の長の森山および高頃山・大峠が連なり，山頂近くでは50～60°の急傾斜をなしている。大峠—新舘山間を境として北には地域中央を面瀬川が北流し，南から北へ新舘沢・オッカケ沢・カギツキ沢・ドウヤ沢の各支流と合流し，地域北部立石部落から方向を変え，東流している。

5. 地 質 概 説

本地域の地質は，主として南部に広く分布する三畳系と，これに貫入し，中央部の一部および北西縁に分布する花崗岩類からなる。

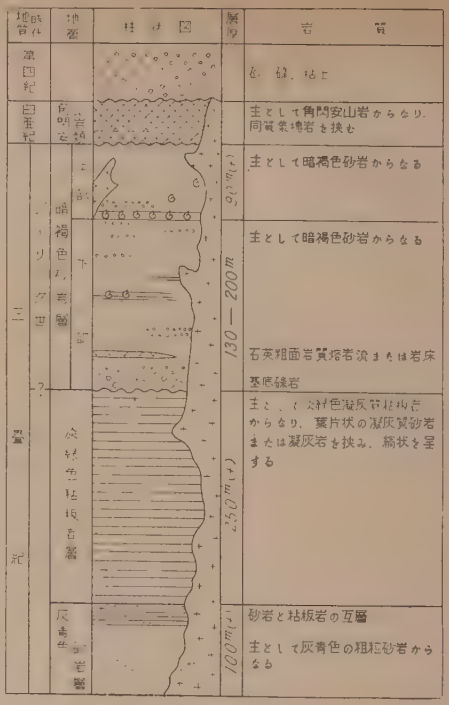
これらの地質層序関係を模式柱状図によつて示せば第1図のとおりである。

5.1 三 畳 系

長の森山・新舘山から一杯森に至る一帯および北部の金取部落付近に分布している。

本系は下位から三畳系中，下部に属する灰青色砂岩層・淡緑色粘板岩層とこれを不整合に被覆してノーリック統に属する暗褐色砂岩層があり，いずれも花崗岩類の進入により軽度の熱変成作用を受けている。

5.1.1 灰青色砂岩層



第1図 地 質 柱 状 図

本層は地域の南東縁に分布し，調査地域内では最下位層である。主として灰青色粗粒砂岩からなり一部に礫質砂岩を挟み，大谷鉱山北北東約1 km の山腹において上位の淡緑色粘板岩層に互層部を挟んで移化している。風化土壌は特徴のある赤褐色を示し，一般の走向傾斜は約N 50°E，N 30° で，層厚約100 m以上である。

5.1.2 淡緑色粘板岩層

前記灰青色砂岩層の北西側および地域内の南部に主として分布し，とくに大谷鉱山北方の沢および新舘山東方750 m 付近にやゝ良い露頭がある。本層は下位層から漸移し，層厚約250 m以上である。主として淡緑色粘板岩からなり，一般に凝灰質で葉片状に凝灰岩または砂岩を挟み縞状を呈する。層理は地域南東部において下位層とほとんど同様で，走向は N 30～50°E，傾斜は NW15～20° であるが，下位層よりもやゝ緩傾斜となる。南部では，走向は N60°W から N 10°E 等不規則となり，傾斜は10～15° 内外を示す。大谷鉱山北方の沢ではスカポライト化作用[註1)]をうけ，かつ磁硫鉄鉱および硫砒鉄鉱の

註1) 一見粘板岩が珪化作用をうけたように思われる岩石で，肉眼的に硫砒鉄鉱・磁硫鉄鉱が認められる。なお，スカポライト化作用については次の文献から引用した
阿部 宏：宮城県本吉郡大谷鉱山附近の地質及び鉱床，東北大岩鉱教室卒論。

鉱染がみられる。

5.1.3　暗褐色砂岩層

本層はほとんど調査地内全域にわたり広く分布し，下部および上部暗褐色砂岩層の2層に分けられる。本層は基底礫岩を伴い，下位淡緑色粘板岩層を不整合に被覆し，後述の貝化石を産し，ノーリック統に属するものである。

1)　下部暗褐色砂岩層

本層は主として基底礫岩および暗褐色砂岩からなり，層厚130～200 mである。長の森山南方付近では厚さ25～40 mの基底礫岩の上に白色石英粗粒砂岩が発達し，この上部に厚さ1～2 mの酸性火山岩（石英粗面岩質）熔岩流または同質岩床を挟み，さらにその上部には暗褐色砂岩が発達し，次のような多数密集した貝化石を含む厚さ約3 mの粘板岩を挟んでいる。

Entomonotis ochotica var. *acutecostata* ?　①[註2)]
Entomonotis ochotica KEYSERLING　②③
Entomonotis ochotica densistriata TELLER　③

手長神社東方付近では厚い基底礫岩の上部に粗粒砂岩が発達し，中央および上部に砂質粘板岩または粘板岩を挟むが，貝化石は発見することはできなかつた。

基底礫岩は約5 cm 以下の主として花崗岩類・チャート・粘板岩・砂岩等の礫を含み，地域南西部（長の森山南方）および手長神社東方から北方にかけて発達が著しい。

調査地域内では下位層との境界は認められないが，手長神社付近においては下位層の厚さは長の森山南方に較べてきわめて薄く，しかも前述の礫以外に下位の淡緑色粘板岩層と非常に類似の5 cm 大の亜角礫を含むことなどから，本層と下位層とは不整合関係にあると考えられる。

新舘山北方750 mの試錐探鉱地点付近は，主として石英粗粒砂岩からなるので，このことからも本層は基底礫岩のやゝ上部のもの，あるいは基底礫岩と同時異相のものとも考えられる。

2)　上部暗褐色砂岩層

下部層と同様な分布を示し，層厚約90 m 以上で，主として暗褐色砂岩からなる。長の森山付近および大峠北北東約1 km 付近には石英・チャート等の5 mm 大の礫からなる礫岩が発達している。手長神社付近には厚さ約1 mの淡緑色凝灰質粗粒砂岩を挟み，次のような多数の貝化石を産する。

Entomonotis ochotica var. *densistriata* TELLER④

本層の基底には厚さ約2 mの淡灰色の珪質貝化石層が発達し，長の森山・新舘山・手長神社・一杯森・大峠北北東約1 km 等の山頂を取り巻いて分布している。これから次のような多数密集した貝化石を産する。

Entomonotis ochotica var. *densistriata* TELLER⑤⑥
Entomonotis ochotica KEYSERLING　⑦
oxytoma sp.　⑧⑨

地層区分の単位にはなりえないが，露頭および転石の確認しうるところはあえて地質図上にこれを記入し，その他は点線でこれを示した。貝化石層の下限をもつて下部層との境とした。

5.2　白亜系

北部金取部落付近に分布し，灰色の緻密な角閃安山岩類からなり，立石部落南西方200 mの道路旧坑付近には灰白色同質集塊岩が認められる。本岩はいわゆる新月噴出岩の最南端にあたり，花崗岩類の迸入により熱変成作用をうけている。

5.3　第四系

地域南西部から北北東方向に流れる面瀬川流域に分布し，主として礫・砂・粘土からなる。

5.4　火成岩類

この項には前述角閃安山岩類は除く。

5.4.1　花崗岩類

本岩類は地域の北方に広く分布するいわゆる千厩花崗岩の最南部にあたり，このうちには地域内北西縁に分布する花崗閃緑岩および岩倉山西方の閃緑岩等がある。

花崗閃緑岩は石英・正長石・斜長石と黒雲母・角閃石の有色鉱物からなる完晶質岩石で，南部にしばしば露出し，大谷鉱山本派下盤鏡および第八脈の北鏡先にみられるものは，一連のものと思われる。

新舘沢東岸およびこの西方500 mに分布する閃緑岩は本岩の周辺相と考えられる。

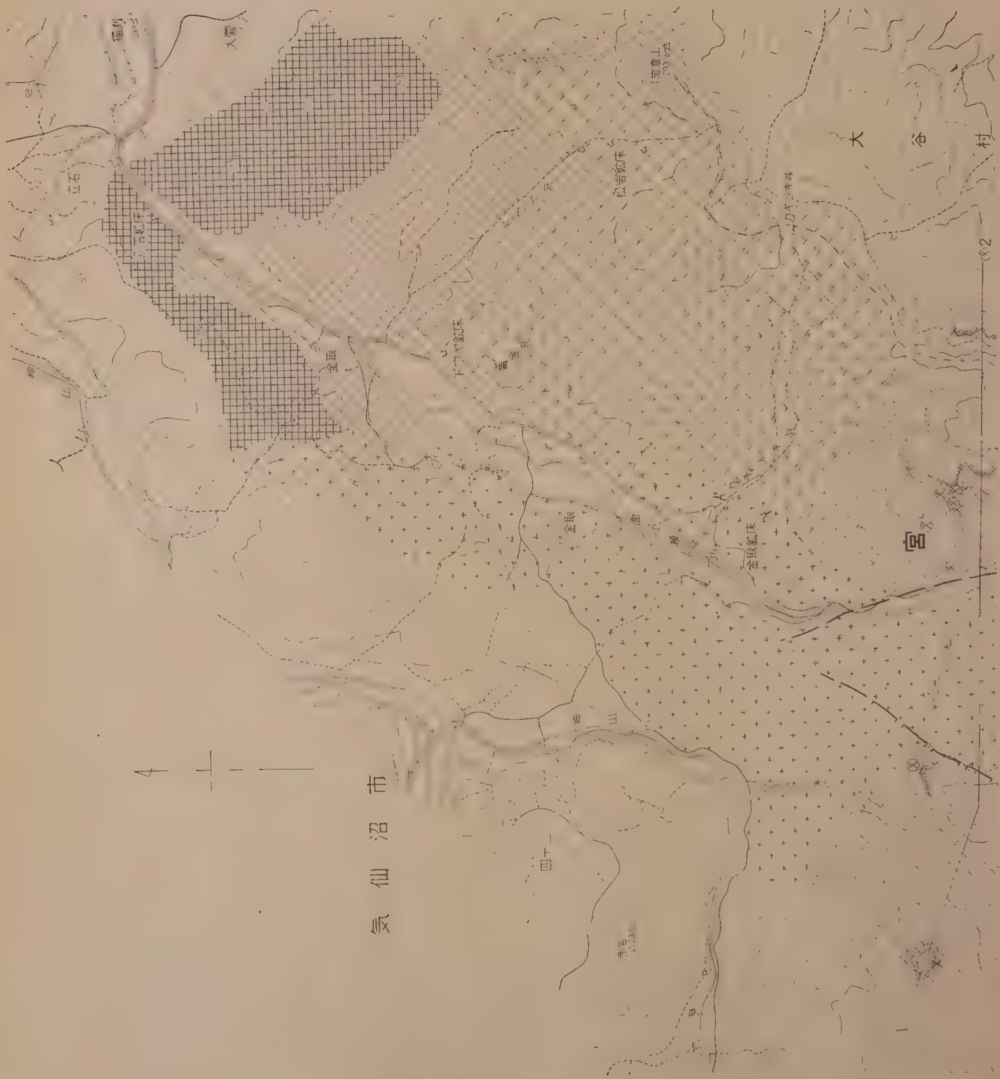
閃緑岩はやゝ微完晶質で斜長石・角閃石が肉眼で認められる。岩倉山―一杯森間には片麻状構造を有するものもあり，さらに2種以上の岩相に区分することが可能と思われる。

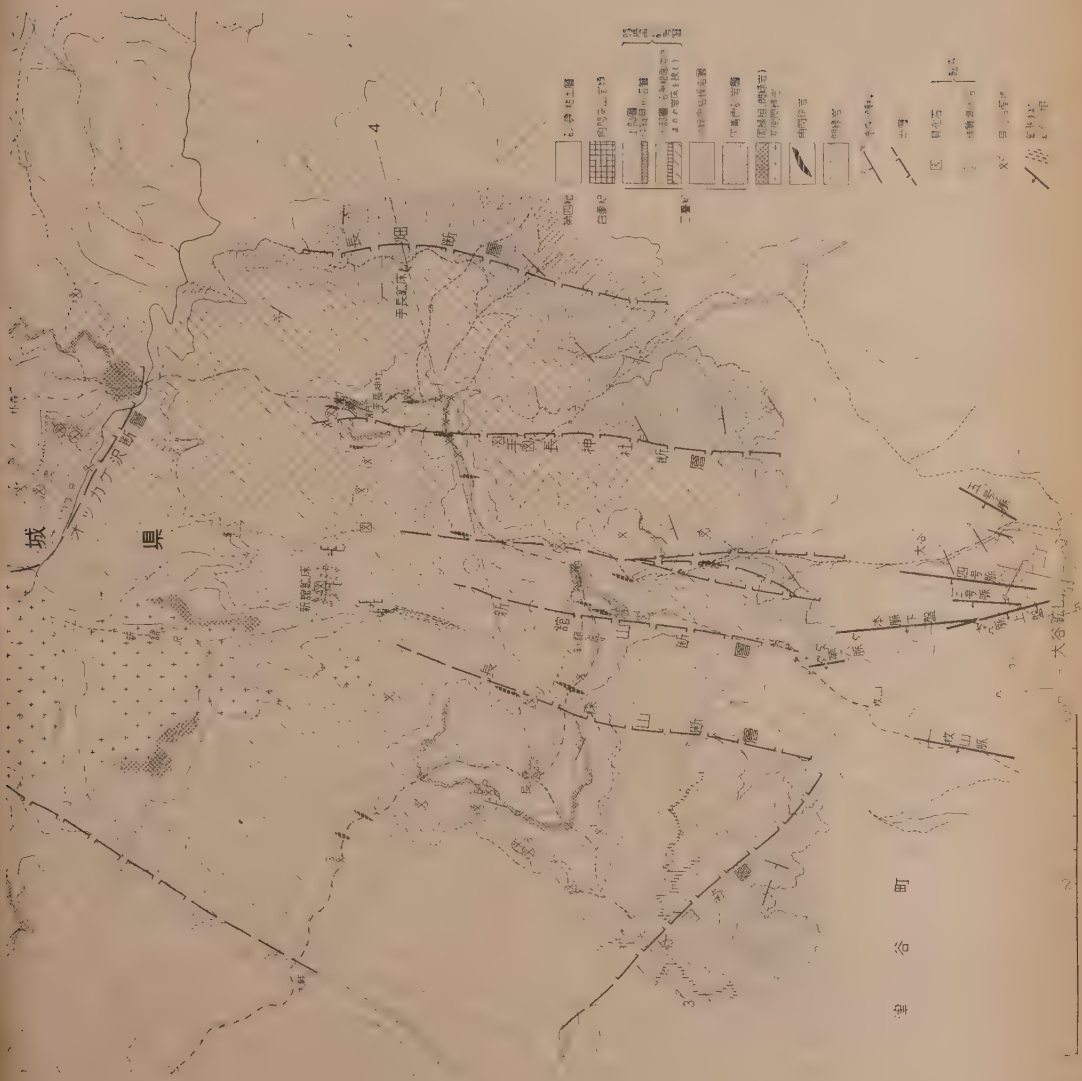
花崗閃緑岩と閃緑岩との関係は境界が不明瞭で，前者の構成鉱物はすべて熱変成作用が認められないのに反して，後者は多少の熱変成作用をうけ，また一部に片麻状構造を有する事等から前者の迸入以前の岩石と考えられる。

5.4.2　角閃玢岩

本岩は長の森山から手長神社に至る山頂またはその付近に多く露出し，大谷鉱山北方の沢にも認められる。また本岩は暗灰色を呈し，短冊状長石の著しい小レンズ状貫入岩で，一般にN 10～30°E の方向に延び，後述の南北系断層と密接な関係にあるようである。本岩はいずれも変質作用をうけ，角閃石の一部は黒雲母に変化し，

註2)　地質図参照


気仙沼市
大谷村



第2図　大谷鉱山地質図

また石基中には黒雲母および絹雲母の集合が認められる。とくに新舘山付近のものは緑簾石化作用をうけ，また磁硫鉄鉱を多く伴い，鉱床生成以前の噴出岩と思われる。

6. 地 質 構 造

地域の最下部に属する灰青色砂岩層，淡緑色粘板岩層は南東部から南部にかけて露出し，その走向は一般にN 50°E，傾斜は南西部においては N 30° を，これから南方にかけては N 10° 内外の緩傾斜となる。これを不整合に被覆しているノーリック統に属する暗褐色砂岩層は，断層により層理が乱れているが，大局的には北方に開いた半向心状構造と考えられ，約 10° 内外の緩傾斜をもつている。地域北部ではこの構造は乱れ，走向 N 60°W，傾斜 N 40° を示し，さらに北方の金取部落付近ではこれに貫入した角閃安山岩が分布している。

断層には N 10～20°E（南北）系，および N 45°W(北西—南東）系の2系がある（正，逆断層のいずれかはわからない)。落差はいずれも北部では南部に較べて小さいのが普通のようである。そのおもなものを東から西に記すと次のとおりである。

1) 長畑断層

手長神社の南東方約 900 mから N 10°E 方向に約 600 m延び，これから北方に約 400 m以上にわたる西落しの断層である。同神社南東方約 300 mの旧坑付近では，淡緑色粘板岩層は本断層により上位層の基底礫岩に挟まれる砂岩に接し，落差は南部において約 27m，北部において約 10 mを示す。

2) 手長神社断層

手長神社南方約 1 km から同西方 25 mを通る走向NS，西落しの断層で，南部における灰青色砂岩層・淡緑色粘板岩層および下部暗褐色砂岩層の分布からみても断層の存在が推定される。落差は南部において約 150 m，北部においては小さく約 5 mとなる。

3) 新舘山東断層

大谷鉱山北方の沢を通り新舘山東方約 150 mを通る走向約 NS，東落しの断層である。

南部において淡緑色粘板岩層は上位の基底礫岩上部の砂岩と境し，しかも砂岩は鉱化作用をうけている。

4) 新舘山断層

新舘山を通る走向 N 10°E，西落断層である。一枚山北東方約 250 m坑口付近は淡緑色粘板岩層からなり，この北方 100 m付近では上位層の基底礫岩は認められず，その上部の砂岩が分布し，これから新舘山までの嶺線は鉱化作用が顕著であり，さらに新舘山西方に珪質貝化石層を認めることができないので，本断層を推定した。

5) 長の森山断層

長の森山南方 500 mにおいて下部暗褐色砂岩基底礫岩はこの上部の石英粗粒砂岩に接し，しかも長の森山東方約 200 m嶺線においては珪質貝化石は認められないので，走向 N 15°E の東落断層が推定される。

新舘山断層と長の森山断層間には岩石の分布からみても地質図上に表わしえない多数の平行断層が予想されるが，今回の調査日数内では明確にすることはできなかつた。

6) 大峠断層

地域南西部大峠から約 N 30°E に走る西落しの断層であつて，北部では花崗閃緑岩を切断している。

次に北西—南東系断層について北から南に述べる。

1) オッカケ沢断層

地域中部オッカケ沢と同一方向を示し，走向 N 60°W に走り，面瀬川との合流点から N 10°W に方向を変える東北落しの断層である。

手長神社付近および一杯森山付近の珪質貝化石の分布から推定しうる。

2) 一枚山断層

地域南部一枚山北西方約 200 m から N 45°W に走る北東落ちの断層である。

本断層は北西部付近に分布している熔岩流（石英粗面岩質）の高低差，および淡緑色粘板岩層と下部暗褐色砂岩層の基底礫岩の分布から推定しうる。

以上の断層のうち，大峠断層およびオッカケ沢断層は花崗岩類を切断していることから大峠および北西—南東系断層は花崗岩類の迸入後に生じた断層と考えられるので，鉱床生成には無関係と思われる。これに反して，大峠断層以外の南北系断層はこれに近接し，あるいは並行して石英脈を伴い，または鉱化作用をうけており，花崗岩類の迸入と同時か，あるいはそれ以前に生成したものと考えられ，したがつて本断層群は鉱床生成に密接な関係があるものと推定される。

7. 鉱 床

地域内の鉱床としては北から立石・ドウヤ沢・松岩・金取・新舘および手長の各鉱床がある。これらのうち，立石鉱床は角閃安山岩質集塊岩中に，ドウヤ沢・松岩の各鉱床は閃緑岩中に，金取鉱床は花崗閃緑岩中に，また新舘・手長鉱床は暗褐色砂岩層中におのおの胚胎している。このうち主として新舘鉱床について述べる。

7.1 新舘鉱床

地域南部の長の森山—新舘山間を源として北流する新舘沢と，その支流および東山腹において下部暗褐色砂岩

第 3 図　地　質　断　面　図

層中に胚胎している。母岩は主として粗粒砂岩および細粒砂岩からなり，いずれも花崗岩類の迸入により，近いところでは砂岩はやゝホルンフェルス化し，また粘板岩は点紋を生じ，これから遠距離では黒雲母・絹雲母を生ずるなど，軽度の熱変成作用をうけている。

面瀬川合流点から新舘沢を南方に約 100 m上り，さらに東方に向かう沢の上流約 300 m西腹には旧坑があるが，ここでは走向 N 70°E，傾斜 N 70°，幅 2 cm の粘土脈を約 30 m探鉱し，同方向のものおよび走向 N 40°E，傾斜 W 65° を示すおのおの幅 1 cm の 2 本の石英脈に着脈した。前者は約 10 mで尖滅したが，なお同方向に約 10 m探鉱し，これから N 45°W および N 10°E の 2 方向に向けて探鉱を行なつている。前記方向には約 5 m掘進し，走向 N 35°E，垂直の幅 1 cm の含硫化鉱（磁硫鉄鉱？）石英脈に会し，さらに 5 m探鉱し中止している。後記方向には約 10 m鏑押し幅 1 cmの粘土脈となり中止している。後者は約 3 m掘進し前者（N40°E，傾斜65°W の石英脈）の鏑先と思われるものに着脈したが依然として石英のみで，肉眼的に鉱石鉱物は認められず，さらに約 27 m探鉱して中止している。

坑口付近の転石の品位は，金 6.0，2.3，25.0，23.0，銀 13.0，3.0，255.0，126.0 g/t，さらにこれから上流約 100 mの石英脈の転石は金 164.0，銀 177.0 g/t で高品位を示した。さらに南南東方向約 150 mの嶺線にも走向 N 10°E，幅 2 cm の石英脈があり，金品位 15 g/t を示している。

面瀬川合流点から新舘沢を南方に約 700 m さかのぼり，さらに東方に入る沢には 3 露頭がある。すなわち，この合流点から約 100 mの上流地点には走向 N 5 E，傾斜W 3°，幅 10 cm の石英脈の露頭があり，金 1.3～1.5，銀 0.0～1.9 g/t を示し，これから上流約 50 mには同方向の石英脈があり，この鏑先と思われる南北両山腹の沢からは比高約 15 m ＋の地点に転石があり，品位はいずれも金 0.7，銀 5.7 g/t を示している。さらに上流約 50m には前述のものと同方向の石英脈露頭があり，品位金 1.0，銀 3.0 g/t を示している。これらの露頭間には約 4 カ所において幅約 1 mの磁硫鉄鉱の鉱染部がみられる。

新舘沢をさらに南方に約 150 m上り東方から合流する沢には 2 露頭がある。すなわち，合流点から上流約20m には走向 NS，傾斜 W 62°，幅 10 cm の 2 條の石英脈があり，おのおのの品位は金 0.6，0.4，銀 3.0，1.0 g/t である。なお付近の転石の品位は金 22.7～0.3，銀 39.0～2.0 g/t である。さらに上流南岸の旧坑は走向 N 30°E，傾斜 E 75° の石英脈に会し，脈幅は 1～4 cm に膨縮し，これを 10～20 m 鏑押し中止している。

坑口付近の転石品位は，金 11.2，銀 17.0 g/t である。母岩は砂岩からなり破砕帯は珪化作用をうけている。

以上のうち，旧坑内を除いては調査ができなかつたので，鉱山側の資料に基づいて記述した。

新舘沢をさらに約 100 m上ると粗粒砂岩は鉱化作用をうけ磁硫鉄鉱の微細脈が認められる。鉱脈の走向は N 20°E，傾斜 W60° を示す。

これから南方 500 mの新舘山付近の砂岩および角閃玢岩は，いずれも著しい鉱化作用をうけ鉱染状の磁硫鉄鉱が認められ，一部に緑簾石化作用をうけている。

7.2　立石鉱床

地域北部立石一金取両部落間道路の北側にある。付近の岩石は角閃安山岩質集塊岩からなり，N 20°W 方向に採掘跡がある。坑口付近の研には磁硫鉄鉱・黄鉄鉱が認められる。

7.3　松岩鉱床

地域北東部ドウヤ沢の上流岩倉山の北西約 300 mに数

カ所の旧坑があり，最南部の坑口付近の碎には磁硫鉄鉱・黄鉄鉱・方鉛鉱を含む石英脈が認められる。

7.4 手長鉱床

地域中南部手長神社東方約400 m，山道から比高約5 m上に，N 10 E 方向に約20 mの採掘跡がある。坑内は埋没し詳細不明であるが，母岩は下部暗褐色砂岩層の基底礫岩に挟まれる砂岩と思われる。坑口付近の転石は石英と硫化鉱（磁硫鉄鉱？）が縞状を呈し，見込品位は金1～2 g/t である。

7.5 そ の 他

ドウヤ鉱床・金取鉱床には多くの旧坑があるが，いずれも坑口から崩壊して入坑できなかつた。

8. 結　論

1) 本地域の地質は主として三畳系に属する淡青色砂岩・淡緑色粘板岩・暗褐色砂岩の各層およびこれに迸入した花崗岩類からなる。

2) 花崗閃緑岩は他の岩層に熱変成作用を与え，地域内の鉱床の生成に密接な関係がある。

3) 地域内には東西系および南北系の断層があるが，後者は花崗閃緑岩迸入前あるいは相前後するもので，鉱床生成と密接な関係がある。

4) 鉱床はすべて中熱水性鉱床と考えて大過なく，とくに長の森—新舘山向断層間は，鉱化作用著しく，大谷鉱山元山の諸鉱脈の延先の方向にあたり，したがつて現在行なわれている試錐探鉱は注目に値すると考える。

（昭和29年3月調査）

553.634(521.83)

岡山県王地鉱山調査速報

東元定雄

要旨

王地鉱山は岡山県都窪郡清音村下軽部にあり，伯備線清音駅より南方約 1 km で山元に達する。付近の地質は古生層・花崗岩・花崗斑岩等からなり，鉱床は花崗岩中，花崗斑岩中，および両者の境界の断層破砕帯にそって胚胎している蛍石脈である。花崗岩と花崗斑岩との間にある鉱脈は走向 55～60°E，傾斜ほぼ垂直，脈幅平均 10 cm，脈平均品位 94 %である。それから 1.5 m 離れた所にある平行脈は花崗斑岩中にあり，脈幅 2 ～ 3 cm，品位 23 %である。両脈の間の花崗斑岩は鉱染されて品位数%の鉱石になつている。このほか花崗岩中にも蛍石脈がみいだされるがいずれも脈幅細く品位が低い。

1. 位置および交通

王地鉱山は岡山県都窪郡清音村下軽部にあり，山陽本線倉敷駅の北西直距約 5 km の地点にある。山元から伯備線清音駅までは村道が通じ，この間約 1 km は三輪トラックを通ずる。

2. 鉱区

鉱区番号	岡山県試登 5,914 号
	昭和 34 年 4 月 18 日設定
鉱種名	蛍石
鉱業権者	岡山県吉備郡真備町箭田 127
	三海政蔵

3. 地質および鉱床

鉱山付近には古生層と花崗岩・花崗斑岩とが分布している。古生層は主として粘板岩からなり，まれに輝緑凝灰岩を挟在する。古生層は花崗岩・花崗斑岩に貫入され，ホルンフェルス化している。花崗岩は中粒の山陽型黒雲母花崗岩である。花崗斑岩は花崗岩を貫く岩脈としてみられる。王地鉱山本坑では花崗岩と花崗斑岩とが断層関係をもつて接し，断層に細粒花崗岩が岩脈状に貫入していることがある。

蛍石鉱床は 2 カ所でみいだされている。そのうち本坑鉱床は露頭から約 6 m 掘り下つて探鉱されている。本坑の第 1 脈は花崗岩と花崗斑岩との境界にそつて賦存しており，その走向は N 55～60°E，傾斜はほぼ垂直である。脈幅は平均 10 cm，最大 14 cm であり，品位は CaF_2 94 %である。第 2 脈は第 1 脈の奥約 1.5 m にあり，花崗斑岩中の断層破砕帯にそつて胚胎している。その走向傾斜は N 40°E，75°N であり，脈幅は 2 ～ 3 cm，品位23 %である。第 1 脈と第 2 脈との間の花崗斑岩は鉱染されており，品位数%である。

第 2 坑（第 2 露頭）鉱床は黒雲母花崗岩中の石英脈に少量の蛍石が伴われているもので，脈の走向傾斜は N 25°W，80～85°N，脈幅は平均 1 ～ 2 cm で品位数 % である。

4. 探鉱

本坑鉱床では第 1 脈・第 2 脈の鏑先と下部を坑道探鉱するとともに，第 2 脈の奥の断層破砕帯を探鉱する必要がある。

第 2 坑は規模が小さく，探鉱による好結果は期待できない。

5. 今後の問題

本鉱山では，本坑においてかなり有望な蛍石鉱床に着鉱しているが，現状のままでは採鉱に着手することはむずかしいと思われるので，下部と横に坑道探鉱を行ない鉱床の規模を把握した後，本格的採掘を行なうかどうかを決定することが望ましい。

〔註〕 隣接地区には昭和 30 年第 488 号の出願鉱区がある。出願者はウラン鉱業(株)（京都市下京区四條通柳馬場角 日本信託ビル第 208 号），鉱種は金・銀・タングステン・ニッケル・蛍石・珪石・長石である。

試料分析表

場所	種類	CaF_2 (%)
本坑	蛍石脈（第 1 脈）	94.52
〃	〃 （第 2 脈）	23.55
〃	鉱染帯	2.28
第 2 坑	蛍石一石英脈	3.40
本坑	露頭粘土	0.21

（昭和 34 年 8 月調査）

* 広島駐在員事務所

資　料

553.499：553.2

自然水銀の成因*

V. P. Fedorchuk

岸本文男訳

中央アジア有色金属探査トラスト

1. 概　　説[註1)]

ベチェーフチン[1]が，〝最近の火山活動地方において辰砂その他の硫化鉱物を遊離している若干の熱水沈殿物中にみられる液体水銀は，しばしば二次的生成によるものである〟と指摘しているように，自然水銀は一般に二次的に生成された鉱物である。

サウコフ[5]の見解によれば，水銀は，その蒸気が高い活性をもっているために，熱水液から気化状態で分離されて母岩中に浸透し，辰砂あるいは細粒として散在する自然水銀の形で，都合のよい場所に遊離して存在する。

南フェルガンの水銀・アンチモン帯の鉱床――ハイダルカン・チャウバイ・シマープ・ビルクスー・ムゥィーク・ベシュープラーク等――中の水銀は，構造断層帯に沿つて発達している各鉱体に局部的に小規模に沈積して産出する。このような自然水銀は，しばしば辰砂の結晶形を保ちながら，その中の空隙中に硫黄の小結晶とともにみいだされることから，辰砂が浅成熱水液から自然水銀と硫黄とに分離したと説明されている。このような場合には，またしばしば角水銀鉱（ムゥィーク・ハイダルカンの鉱床）を形成している。

ハイダルカンの水銀・アンチモン鉱床中にある自然水銀は，一連の地域――メドニイ山・グラブヌイおよびプロメジュトーチヌイ地帯（カラ-アールチャ）――にみられるように，しばしば非常に深い所（地表より 200 m）に産出した。そのあらゆる場合に，急傾斜した含鉱石裂かに沿つて拡がつた浅い鉱泉によつて巨晶辰砂鉱巣から，分離されたものとされている。

2. 一次性自然水銀の産状

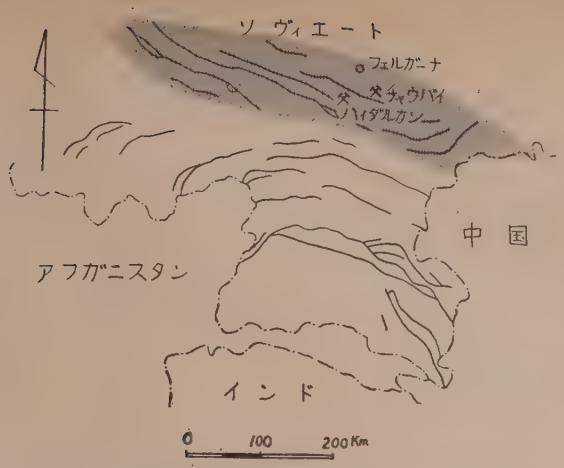
1956年に，プロメジュトーチヌイ地帯の南西翼に，異常な沈殿條件を特徴とし，一次性と推測される大量の自然水銀の沈殿していることが明らかになつた。

ハイダルカン鉱床の主要な含鉱石層は，下部ないし中部石炭紀の広く分布する石灰岩の上に位置し，鉱床に対して半透膜的な役割を果した中部石炭紀の粘土質岩に覆われるチャート質ないしジャスペロイド質角礫層である。鉱床の生成は破砕を伴う裂かのために複雑な様相を示すドーム状構造に支配されている[3)7)]。類似構造としてプロメジュトーチヌイ地帯を考えてみる。第2図は，これらの地帯（ドーム状構造に関係して鉱体が沈殿している地域）の地質平面図の一部である。第3図の断面図は，自然水銀鉱体と辰砂鉱体の形態と，さらにそれらの地質学的

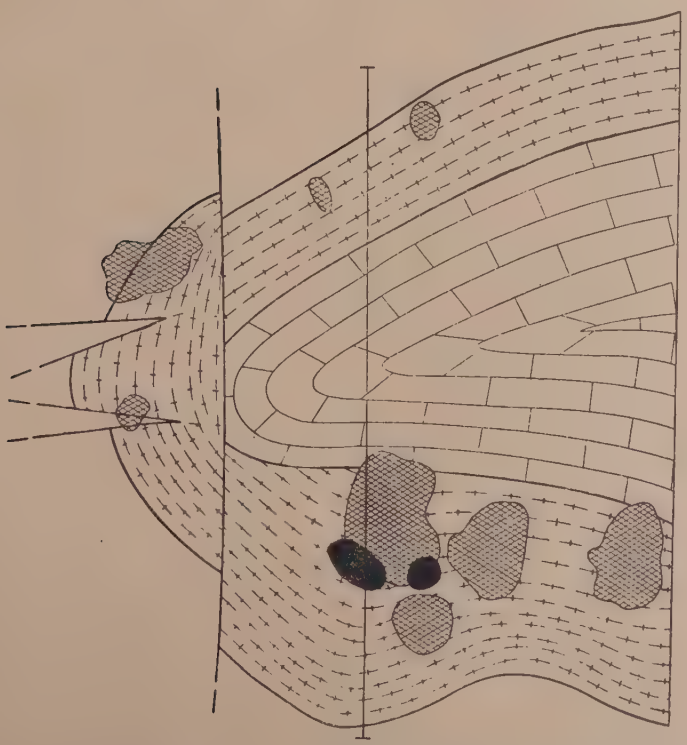
---

* В. П. Федорчук：К вопросу о генезисе самородной ртути, Геохимия, Академия наук СССР, No. 3, p. 273～279, 1958

註1）便宜上，訳者による題



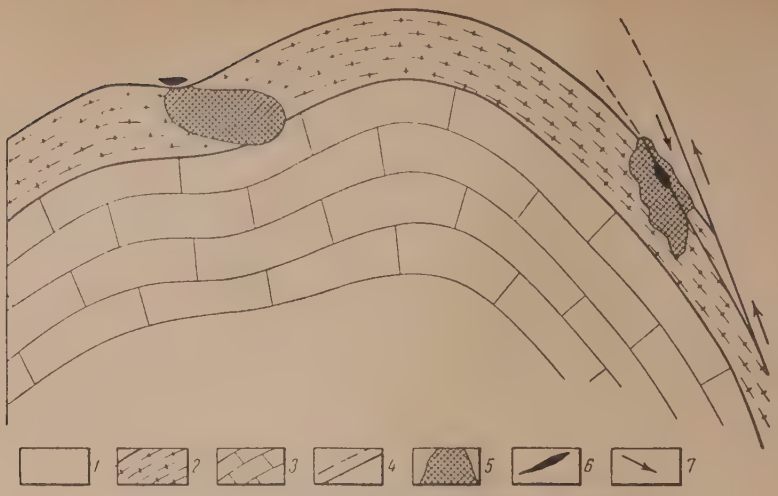
第1図　着色部は水銀鉱化帯，実線は構造線を示す。（全ソビエト地質図より）
本図は訳者が付したもの



第2図　ハイダルカン鉱床のプロメジユトーチヌイ地帯西部の地質構造図（パブリユーコビッチによる）平面：

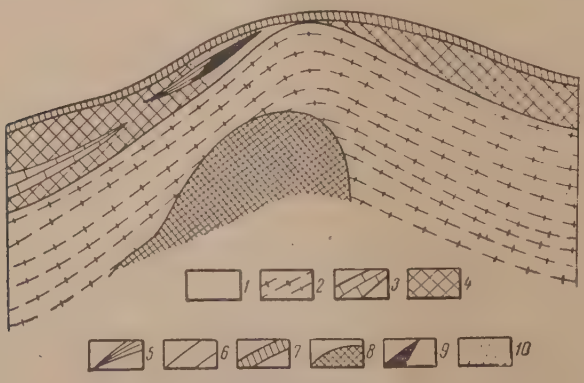
関係とを説明している。

おもな含鉱石層内には，主として辰砂からなる2，3の大きな鉱体がある（第2，3図）。大部分の自然水銀は，さらに上部の頁岩中にあつて，辰砂鉱床の上にほとんど接して賦存する。



1. 鉱体上盤の中部石炭紀の粘土質－砂質および炭質－粘土質頁岩
2. 主要鉱石含有層（チャート質－ジャスペロイド質角礫岩）
3. 下部に拡がる中部－下部石炭紀の塊状石灰岩
4. 断層破砕
5. 高品位辰砂鉱巣
6. 自然水銀鉱巣およびレンズ（第3図の左：一次成，右：二次成）
7. 複雑な連続運動をした衝上押し上げ型の大きな構造断層による変移の方向

第3図　ハイダルカン鉱床ブロメジユトーチヌイ地帯西部の地質構造図（パブリユーコビッチによる）断面：



1. 鉱体上盤の粘土頁岩
2. チャート質－ジャスペロイド質角礫岩
3. 粘土質－砂質頁岩中の石灰岩レンズ
4. 粘土質－砂質頁岩
5. 炭質－粘土頁岩の挟層
6. 複雑な押し上げ構造による岩石の接触面
7. 鏡肌を伴う緩傾斜断層に沿つたすべりの粘土
8. 辰砂の緻密鉱巣
9. 自然水銀（レンズ状）
10. 自然水銀の疎らな鉱染

第4図　自然水銀のレンズ状鉱体の地質学的位置（シーモニヤンによる）断面：

小規模の自然水銀の沈殿は，断層粘土中に分布している。特徴のある辰砂の解離[註2)]が上部

註2)　原文は выщелачивания（アルカリ化）であり，英文ではしばしば bleaching と訳されている。これは辰砂が二次的に熱や化学的作用で Hg と S に分かれることを意味している。

鉱体中にも，さらに上部に分布する鉱巣中にも進んでいないことに注目しなければならない。

自然水銀は薄い層状——正確にはレンズ状——の炭質-粘土質頁岩中に大量に沈殿している。鉱体は粘土質-砂質頁岩が複雑な小褶曲を示すドーム状の部分をほゞ中心として分布する（第3，4図）。構造上の〝割れ目〟に関係するこのレンズ状頁岩層は，約200條のすべり面をもつた緩傾斜の割れ目を作つている。

熱水液の影響のために，鉱体上盤の頁岩は第1表に示されるような特色をもつた著しい変質を受けている。

第1表　ハイダルカン鉱床の非変質および熱水変質をした鉱体上部の頁岩について行なつた化学分析および分光分析結果*

主要成分	ハイダルカン鉱床上部の頁岩		ハイダルカン・プロメジュトーチヌイ地帯鉱床上部層の自然水銀を伴つた炭質頁岩			
	非変質粘土質-炭質頁岩（サンプル9個の平均）	熱水変質をうけたもの（サンプル9個の平均）	サンプル No. 1496 化学分析値 重量 %	サンプル No. 1496 （水銀を除いて）再計算値 100%	サンプル No. 202 化学分析値 重量 %	サンプル No. 202 （水銀を除いて）再計算値 100%
SiO_2	64.90	52.80	3.80	27.50	2.74	22.57
TiO_2	0.74	0.40	0.04	0.04	0.03	0.03
Al_2O_3	12.30	11.14	0.39	2.83	0.21	1.73
Fe_2O_3	1.73	4.35	0.37	2.68	0.09	0.74
FeO	3.04	0.82	—	—	—	—
MnO	0.04	0.07	tr.	—	tr.	—
MgO	1.47	1.54	0.00	—	0.00	—
CaO	3.19	7.61	3.14	22.75	3.00	24.59
BaO	0.10	0.11	0.17	0.17	0.09	0.09
Na_2O	0.85	0.36	—	—	—	—
K_2O	2.56	2.03	—	—	—	—
P_2O_5	0.10	0.14	0.14	0.14	0.11	0.11
H_2O-	0.25	0.64				
H_2O+	1.15	2.89	2.00	14.50	2.00	16.50
灼熱減量	6.35	9.53	91.10	43.04	93.22	49.36
CO_2	3.13	5.86	2.36	17.10	2.46	20.80
C	2.02	?	11.44	11.44	12.06	12.06
S	0.13	1.57	—	—	—	—
SO_3	0.91	3.08	0.85	0.85	0.78	0.78
CaF_2	0.12	1.09	—	—	—	—
Hg	0.051	0.65	75.30	—	76.70	—
Sb	0.01	0.06	—	—	—	—
As	0.010	0.24	—	—	—	—
ZnO	0.07	0.40	—	—	—	—
分光分析により明らかになつた元素	Cu, Pb, V	Cu, Pb, Ag, Sr, V	Cu, Pb, Sb, As, Sr, V, Ni, Cr		Cu, Pd, Ag, As, Sr, Ni	
合　計	—	—	100.0	100.00	100.27	100.0
比重(測定)	2.64	2.64	5.35		4.61	
比重(計算)	2.71	2.74	5.40		5.14	
孔隙率(%)	2.58	3.65	0.93		10.30	

* 化学分析はテー・テー・ムホーヴア（Т. Т. Мухова），分光分析はゼー・エム・ロパット（З. М. Лопотт）による。いずれも中央アジア有色金属探査トラスト員である。

鉱体上盤の頁岩が蒙つた熱水変質は，まず著しいカオリン化作用と炭酸塩化作用である。この熱水変質の過程を追求するには，珪酸の移動と部分的にアルミナおよびとくにアルカリの移動に注意を要する。酸化第一鉄は，ほとんど全く酸にとけ去る。はなはだ多量の炭酸塩が増加し，また鉱液の色々な成分を分離して辰砂・輝安鉱・鶏冠石・蛍石・方鉛鉱その他の鉱物を附加している。含有されている有機物は，みたところ，変質しないで残つている。

第1表中に引用した炭質-粘土質頁岩の2つのサンプルには，自然水銀がきわめて多い。その含有水銀量は平均76％で，自然水銀としてはサンプル1496型で73.12％，サンプル202型で74.70％（前者の辰砂の部分は2.48％，後者で2.39％）である。

3. 顕微鏡観察

顕微鏡下では，自然水銀滴の大きさは0.001～0.1 mmで，さらに細かい浸み出しが鉱石に含まれる有機物に沿つて形成され，鉱石内に均質に含まれている。さらに後で薄いレンズ状鉱脈（含有量平均11.75％Hg）が分岐し，頁岩の層理に平行して胚胎する（第5，6図）。薄片中の他の部分は，無色細粒状アグリゲイトで，おもに石英と炭酸塩鉱物からなる。

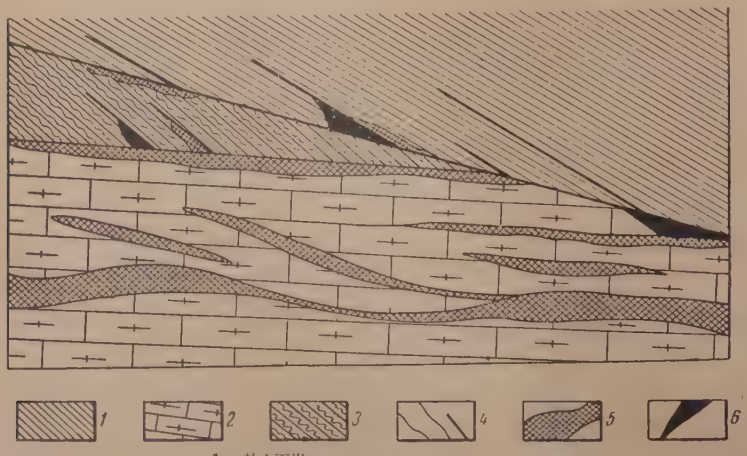
4. 考 察

辰砂鉱巣中に含まれるHgと自然水銀Hgとの金属量の割合は，プロメジュトーチヌイ地帯についての報告によれば，平均4：1である。かくも多量の自然水銀の生成は，次のような理由から，その成因を深成のものと考えざるをえない。

a）周辺鉱体中に解離した辰砂の証跡を全く欠くこと。

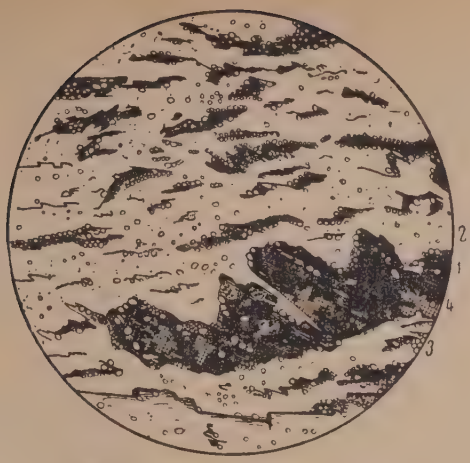
b）地質構造上の位置。自然水銀鉱のレンズおよびポケットは，ドーム状堆積構造の中心部に濃集した辰砂鉱体を，さらに覆つている上部の頁岩中に直接分布する。自然水銀は〝網状裂か〟を作るすべり面のある交差した〝割れ目〟をみたして，さらに好んで瀝青炭質粘土頁岩中に沈殿している。多くの観察によれば，自然水銀と辰砂は，さらにしばしば，岩石中に含まれている有機物の存在位置に支配されて生成している。

これらの事実は，サウコフの報告によく適合する。彼の見解によれば，鉱石沈殿の主因とし



1. 粘土頁岩
2. 珪質の薄い石盤状石灰岩
3. 薬片状粘土質－炭質頁岩
4. 断層破砕
5. 緻密な辰砂脈および鉱巣
6. 自然水銀鉱巣

第5図 自然水銀の鉱巣沈殿の地質学的位置（パブリユーコビツチによる）断面：



1. 炭質物
2. 炭酸塩鉱物・カオリン・微晶石英のアグリゲート
3. より大きな滴状自然水銀
4. 辰砂

第6図　炭質－粘土質頁岩中の自然水銀（×12）

て，水銀（の大部分）はガス状で移動する。この様式で，その水銀は岩石中の毛細管的な働きをする割れ目によつて鉱染状に胚胎されている。その割れ目が一部の辰砂の形成場所ともなつている。

ドーム状構造の中心部に集中した鉱液は，密度の高い水銀ガスを取り込んでいた。水銀ガスは割れ目の多い頁岩中に浸透し，最初の段階として，アルカリ状態のもとで沈殿した。非透水性層の存在（きわめて緻密な粘土層の形で）とそれぞれの含水銀頁岩中にみられる有機物によつて，自然水銀の沈殿は助長された。（サウコフによれば，有機物は熱水液と反応して水銀を沈殿させる一因となつている。）

c）賦存する自然水銀の形。この鉱物が，通常，浅成源である場合には，割れ目に沿うか，あるいは，孔隙中にフイルム状ないしまれに小滴を沈殿する。しかし，本地帯の水銀は小滴を形成しながらきわめて均等にレンズ状頁岩中に充分に鉱染し，母岩との結び付きは密接である。

はなはだ高品位であるにもかゝわらず，その形から機構的にガス説を引き出すことは難しいができないことではない。

d）水銀の化学組成。分光分析（共同研究者による第1表参照）によれば，浅成－深成源の自然水銀は含有する混合元素の組成の相違が特徴となつている。

それによれば，鉱体生成後の擾乱帯中に集まる二次的生成による自然水銀は，フロメジュトーチヌイ地帯の鉱化作用のある背斜構造の北部に複雑な機構で生成し（第3図），わずかにCu, Fe, Pb の痕跡を含んでいるにすぎない。ハイダルカン鉱床中の鉱石からの水銀はこのような成分によつて，特徴づけられる。前述のレンズ体からの自然水銀は多種類の混合元素を含有する。確認できたものとしては，Sb, Pb, Zn（痕跡），As, Cu, Ag（0.01％），換言すれば，分光分析による主要な微量成分はすべて低温性である。これはまた，ハイダルカン地域のフロメジュトーチヌイ地帯に賦存する辰砂中の混合元素をも明らかにするであろう。

5. 応　　用

紹介した諸データは，水銀が熱水液のみならずガス状で移動するというサウコフの見解[5]

を証明している。したがって，水銀暈——鉱体上盤の地層中に分散する水銀によつて示される水銀含有量変化——は2様の成因をもつている。その1は，含鉱石頁岩（ロ過的効果）の上部層中に浸透した熱水液の残液からしぼり出された辰砂によつてできるものである。（その2は，自然水銀の細かい分散で説明されるものである——訳者）。この辰砂は，（潜頭）鉱体賦存の不明瞭な場合の吟味に対し，微反応試験（バヤールコフの潜頭鉱体探査に際しての試験[4]）の性質特徴をうまく利用できるものである。

その含有量の決定は，鉱体上盤の岩石を粉砕し，次に普通の皿の上で重量洗別して行なうことができる。しかし，水銀が細かい分散状態にあるような第2の場合には，この方法では期待する結果は得られない。しかし，さらにサウコフ-アィヂーニヤンの方法[5]によれば，化学分析によつて明らかにすることができ，あるいはまた，水銀含有量の決定に高度の正確さと処理力をもつた分光法（セルゲーエフとスチェパーノフの方法[6]）を用いることができる。

これらの試験に際して大切なことは，試料の選び方にある。まず，より炭質な岩石（炭質-粘土質頁岩，有機物を含むもの等）の薄層を吟味することである。かくして，ヴェルシュコフスカヤ[2]によれば，ハイダルカンの炭質頁岩中の水銀含有量は 4.4×10^{-5} %を示すが，砂質-炭質頁岩中では 1.8×10^{-5} %である。われわれのデータによれば（64個のサンプルの平均でスチェパーノフの指導による），ハイダルカン地方の炭質頁岩中の水銀含有量は鉱体上盤のほかの岩石に較べて5倍量多い。しかし，試料の砕き方によつては3倍量に落着くこともあるだろう。

（訳者記）

ソビエト連邦では水銀暈による水銀鉱床の探査（地化学探査の一種）が積極的に進められているばかりでなく，鉛・亜鉛等の鉱床についても水銀暈による探査が効果をあげている。

文 献

1) А. Г. Бетехтин Минералогия, Госгеолиздат, 1950
2) О. В. Вершковская Первичные ореолы рассеяния ртути как поисковый признак ртутно-сурьмяных месторождений, Разведка и охрана недр, No. 4, 1956
3) В. Э. Поярков Хайдаркан, Тр. Тадж.-Пам. эксп., вып. 62, АНСССР, 1937
4) В. Э. Поярков Ртуть и сурьма, Госгеолтехиздат, 1955
5) А. А. Сауков Геохимия ртути, Тр. Ин-та геол. наук. АНСССР, вып. 78, сер. мин. геол., No. 17, 1946
6) Е. А. Сергеев, Степанов П. А. Методика спектрального анализа металлометрических проб на ртуть, Изд. ВИТР, БНТИ, Л., 1957
7) В. И. Смирнов Геология ртутных месторождений Средней Азии, Госгеолиздат, 1947

講演要旨*

鉱石中のトリウム分析法

関根　節郎・望月　常一

この研究は，核原料資源調査に伴う多数の試料中のトリウムを迅速に処理することを目的として行なつたものである。

鉱石中のトリウム定量法として，容量法ではＥＤＴＡが，比色法ではトリンまたはネオトリンがよく用いられる。しかしこれらの方法はジルコニウムによつて著しく妨害される。したがつて容量法・比色法を用いる場合はジルコニウムを完全に分離する必要がある。

筆者らは，ＥＤＴＡ共存のもとに，メジチルオキサイドで抽出することによりジルコニウムがトリウムから完全に分離されることを知つた。ゆえに，この場合の抽出條件について検討し，満足すべき結果を得た。

したがつて，鉱石を分解後トリウムを硝酸塩とし，ＥＤＴＡ共存のもとにメジチルオキサイドでナトリウムを抽出し，以下トリウム含量に応じて，ネオトロンによる比色法，またはＥＤＴＡによる容量を用いて比較的簡単にトリウムを定量することが可能となつた。

（技術部）

遅延爆発の実験

本荘　静光

遅延爆発法は，地震探査において，一つの爆発孔内で数個の爆薬を順次爆発させ，それによる発振エネルギの指向性を利用して反射波その他の情報を有効に得ようとするものである。34年度深部物理探査研究の一題目としてとりあげられ，秋田県申川において実験を行なつた。

実験および考察の結果は大要次のとおりである。

（1）　遅延爆発による指向性はある程度の overdelay を行なつた時が最も有効である。

（2）　進行性表面波を減少させる目的には遅延時間等の制約からあまり有効でない。

（3）　適切な分布薬量を選ぶことにより爆薬のエネルギの弾性波への転換効率を上げることが期待される。

（4）　遅延爆発は，同一薬量の単一爆発に比較しかなりＳ—Ｎ比の向上がみられ，場合によつては反射波の検出に多孔爆発と同程度の効果を収めた。

（物理探査部）

インドネシヤの資源について

安斎　俊男

演旨省略

（鉱床部）

海外留学報告

砂川　一郎

演旨省略

（技術部）

* 月例研究発表会講演要旨。昭和35年8月10日本所（溝の口）において開催。

地質調査所月報 第11巻 第10号 目次

報　文

面積表示による地震記録表現について　—深部物理探査研究　第1報—

反射法の解析について（1）情報の Picking　—深部物理探査研究　第2報—

九州多良岳火山岩および基盤岩類の岩石学的ならびに化学的性質について

福島県滝谷地区カリ質石英粗面岩について　—とくにカリ肥料原料として—

概　報

愛媛県明賀鉱山含銅硫化鉄鉱床

高知県別役鉱山について

資　料

千島-カムチャッカ帯の火山活動と地震活動との結び付きについて

講演要旨

地質調査所への連絡は

本　　所	神奈川県川崎市久本町（溝の口）135番地　電話 (701) 1146～1148番 (721) 4291～4293番
東京分室	東京都新宿区河田町8番地　電話 (341) 7131～8番
北海道支所	北海道札幌市南1條西18丁目　電話（3）5574番
仙台駐在員事務所	仙台市柳町通り28番地（仙台通産局内）電話（3）2306番
名古屋駐在員事務所	名古屋市東区長塀町（名古屋通産局内）電話（4）6416番
大阪駐在員事務所	大阪市東区杉山町1番地　電話 大阪 (94) 3969番
広島駐在員事務所	広島市基町1番地（広島通産局内）電話　中（2）1945番
四国駐在員事務所	高松市鍛冶屋町4の16（竹内ビル内）電話 高松（2）3052番
福岡駐在員事務所	福岡市北浜町2の19番地（通産省福岡合同庁舎内）電話（2）6743番

昭和35年9月25日　印　刷
昭和35年9月30日　発　行

©

著者権所有　工業技術院地質調査所

印刷者　田　中　春　美
東京都台東区東黒門町3番地

印刷所　合資会社　田中幸和堂印刷所
東京都台東区東黒門町3番地

U. D. C. 55(05)

BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Katsu Kaneko, Director

Vol. 11 SEPTEMBER 1960 No. 9

CONTENTS

K. Tanaka : Cretaceous Deposits in the Tomiuchi District, Southern Central Hokkaido ..... 1(543)

H. Otsu : Thermodynamical Study on the Formation of Some Iron Minerals under the Hydrothermal Environment ..... 13(555)

S. Tokunaga & T. Onoé : Report of the Paleobotanical Study on the Main Coal Seams in the Toki and Kani Districts of the Mino Lignite Field, Gifu Prefecture, and in the Miike and Amakusa Coal Fields, Kyūshū ..... 35(577)

K. Takashima : On the Copper Deposits of Niga Mine, Okayama Prefecture ..... 43(585)

T. Yokoi & K. Wakita : Report on the Manganese Deposits of the Izuhara Mine, and the Copper Deposits of the Saburō Mine, Tokushima Prefecture ..... 47(589)

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto-chō, Kawasaki-shi, Japan

地質調月
Bull. Geol. Surv. J.
Vol. 11, No. 9, 1960